

ANNALES ET REVUE  
DE  
CHIMIE ANALYTIQUE

---

LAVALL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>

---

# ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

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

ET

## REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

**C. CRINON**

*Directeur du Répertoire de pharmacie.*

COLLABORATEURS :

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

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

MENOZZI.  
MESTRE.  
A. MIGNOT.  
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.*

DIX-SEPTIÈME ANNÉE — TOME DIX-SEPTIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1912

## ERRATA

---

Dans l'article paru dans le numéro de mai 1912, p. 181 : *Sur la précipitation du zinc*, etc., le nom de l'auteur, E. SCHIRM, a été omis.

Dans le numéro du 15 juin, p. 226, au bas de la page, corriger le nom de l'auteur et lire *HECZKO*, au lieu de : *HEEZKS*.

Dans le même article, p. 228, modifier de la manière suivante la dernière phrase ; au lieu de : *l'azote total*, lire : *le soufre susceptible d'être solubilisé par les acides*.

Dans le numéro de juin, p. 202, lire : *P. WENGER*, au lieu de : *G. WENGER*.

---

### TRAVAUX ORIGINAUX

#### Recherche du sulfure de carbone dans les huiles,

Par M. E. MILLIAU.

On sait combien est délicate la recherche de traces ou de très faibles proportions de sulfure de carbone dans les huiles sulfurées. La marine militaire, par exemple, qui consomme des quantités considérables d'huile d'olive ou de grignons d'olive neutralisée pour le graissage des machines de la flotte, a grand intérêt à déterminer la présence de ce corps, soit qu'elle désire n'employer que des huiles obtenues par expressien, soit qu'elle tolère les huiles extraites au sulfure. Il importe, dans ce cas, de vérifier si la distillation industrielle de ce solvant a été poussée assez loin pour ne redouter aucune attaque des organes des machines, ni aucune action nuisible sur les poudres et autres matières altérables.

On a préconisé, dans ces derniers temps, l'emploi de l'oléoréfractomètre. Les résultats que nous avons obtenus à l'aide de cet appareil, en opérant sur un grand nombre d'échantillons, ne nous ont pas donné des indications suffisantes pour déceler la présence de faibles proportions de sulfure de carbone; avec 1 p.1000 de ce solvant, la déviation observée a été augmentée de 0°5; avec 5 p.1000, l'augmentation a été de 2°5; avec 10 p.1000, de 4°5; avec 20 p.1000, de 10°, et avec 50 p.1000, de 21°5.

Cet essai, d'une sensibilité insuffisante, puisque la déviation des huiles d'olive pures varie elle-même de 0° à + 4°, peut intervenir seulement à titre d'indication complémentaire. Il ne faut pas oublier, en effet, qu'à l'aide d'huiles ou d'autres matières compensatrices, même en proportions non dosables, on peut ramener une huile anormale au degré voulu.

Il en est de même du procédé Cusson, basé sur la transformation du sulfure de carbone en xanthate, réaction trop sensible, un peu incertaine et présentant un caractère assez mal défini.

Nous avons donc été amené à rechercher des procédés à la fois pratiques, sensibles et d'un emploi facile.

A. *Procédé à l'acétate de plomb.* — On introduit 25 gr. d'huile

JANVIER 1912.

dans une fiole à fond plat ; on saponifie en ajoutant 10 cc. d'une solution aqueuse de potasse pure assez concentrée pour déposer des cristaux au-dessous de 20° ; on opère le mélange des deux liquides en imprimant un mouvement circulaire à la fiole jusqu'à empatement de l'huile ; on laisse la saponification s'achever à froid pendant une demi-heure au moins ; on dissout le savon dans 150 cc. environ d'eau tiède ; on ajoute une pincée de bicarbonate de soude, et l'on décompose en versant dans la fiole 20 cc. d'HCl pur ; on obture immédiatement le goulot avec une rondelle de papier humide d'acétate de plomb, et l'on attend pendant quelques instants.

Les huiles d'olive, de coton, de capoc, de colza et autres obtenues par expression ne donnent aucune coloration.

L'huile d'olive ou de grignons d'olive pure contenant 1 p.1000 de sulfure de carbone produit un dégagement de gaz sulfuré qui noircit nettement le papier réactif.

Le noircissement devient intense à partir de 2 p.1000 de CS<sup>2</sup>. Les huiles de pulpes contenant des traces de CS<sup>2</sup> provenant d'une distillation industrielle insuffisante donnent un noircissement très net.

On n'obtient aucune coloration lorsqu'on a chauffé au préalable les huiles sulfurées durant 1 heure à 130°.

Cette réaction, encore nette à 0,5 p.1000 de sulfure de carbone, permet donc de déceler facilement ce corps dans les huiles.

*B. Action de l'huile de capoc en solution dans l'alcool amylique sur le sulfure de carbone.* — 50 gr. de l'huile à essayer sont mélangés avec 10 cc. d'alcool amylique pur, puis distillés ; on s'arrête lorsqu'on a recueilli 5 cc. de distillatum ; on chauffe en tube scellé, au bain-marie bouillant, 1 volume d'huile de capoc, 4 volumes du distillatum et quelques centigrammes de soufre en poudre.

En opérant sur l'huile d'olive ou toute autre huile de presse, on n'obtient aucune coloration, même après 3 heures de chauffe.

Avec une huile d'olive contenant 1 p.1000 de sulfure de carbone, on obtient une coloration nettement rouge. Avec les huiles de pulpes acides ou neutres, contenant des traces de CS<sup>2</sup> par suite d'une distillation industrielle insuffisante, on obtient une teinte rouge foncée.

Il est bon de se servir comme réactif d'une huile de capoc préalablement neutralisée par 10 p.100 de lessive de soude à 22° B.

L'huile de coton, employée comme l'huile de capoc, donne la même réaction, mais un peu affaiblie.

Les éléments réducteurs des huiles de capoc ou de coton ne sont pas distillables. Si, en effet, on distille 50 gr. de ces huiles avec 10 cc. d'alcool amylique et 10 cc. de sulfure de carbone, et si l'on chauffe le distillatum en tube scellé avec un peu de soufre, mais sans ajouter ni coton, ni capoc, on n'obtient aucune coloration.

En répétant la même expérience avec les acides gras hydratés de ces huiles, on obtient encore un résultat négatif.

On fait disparaître toute coloration en chauffant au préalable les huiles sulfurées durant 1 heure à 130°.

On pourrait à la rigueur provoquer la réaction caractéristique de la présence du sulfure de carbone en opérant directement sur l'huile suspectée. Pour cela, on chaufferait en tube scellé, au bain-marie bouillant, un mélange de 1 volume de capoc neutre, 5 volumes d'alcool amylique saturé de soufre et 4 volumes de l'huile à essayer. Mais ce mode opératoire n'a ni la sensibilité, ni la précision du procédé par distillation.

*Conclusions.* — Le procédé à l'acétate de plomb et le procédé à l'huile de capoc sur le produit de la distillation des huiles avec l'alcool amylique permettent de déceler d'une manière certaine la présence du sulfure de carbone dans les huiles pour graissage.

---

### **Dosage de l'essence de moutarde dans les tourteaux de crucifères et dans les farines de moutarde,**

Par M. CH. BRIOUX,

Directeur de la Station agronomique de la Seine-inférieure.

A la suite de plusieurs accidents d'intoxication survenus dans des étables de la Seine-inférieure, après ingestion de quantités plus ou moins considérables de tourteaux de colza indigène ou de navette du Danube, nous avons dû étudier les conditions de la production de l'essence de moutarde dans les macérations de tourteaux de crucifères et vérifier l'exactitude des méthodes d'analyse employées couramment pour son dosage.

Rappelons d'abord, en quelques lignes, la genèse de la production de l'essence, ou, plus exactement, *des essences* de moutarde.

Les semences d'un grand nombre de plantes de la famille des crucifères renferment, d'une part, un glucoside qui, pour la moutarde noire, est le *myronate de potasse*, d'autre part, un ferment soluble, la *myrosine*. Ces corps sont localisés dans des cellules spéciales et séparées, de sorte qu'ils ne peuvent réagir l'un.



traire, dans les laboratoires pharmaceutiques pour le titrage des farines de moutarde ou des solutions alcooliques d'essence.

Or, il résulte de nos essais et de nos vérifications que la méthode d'oxydation par le brome doit être absolument rejetée, parce que, en dehors de ses imperfections de détail, son principe lui-même laisse beaucoup à désirer (1).

Les essences de moutarde ne sont, en effet, que *partiellement oxydées par le brome*, et, si le coefficient théorique permettant de passer du sulfate de baryte obtenu à l'essence primitive est de 0,4248, comme l'indiquent MM. Ch. Girard et Dupré, nous avons constaté, en opérant sur des essences pures, qu'il conviendrait d'utiliser en moyenne le coefficient 0,551, alors que M. Van den Berghe admet le coefficient 0,535, et MM. Villiers et Collin le coefficient 0,505.

La méthode basée sur la décomposition de l'essence par le nitrate d'argent est de beaucoup préférable. Le mode opératoire indiqué par le Codex donne cependant, en opérant sur des solutions alcooliques d'essence synthétique pure, des résultats *trop faibles d'environ 10 p.100*, mais nous avons pu remédier à cette cause d'erreur résultant de ce que les solutions alcooliques d'essence, même récentes, *précipitées à froid* par le nitrate d'argent ammoniacal, donnent un sulfure qui ne correspond pas exactement à la formule  $Ag^2S$  et renferment un excès de soufre par rapport à la quantité d'argent.

Cela est dû à la précipitation d'une certaine quantité d'un sel étherique d'argent répondant, d'après Kuntze (2), à la formule :



et ne contenant qu'un atome d'argent pour un atome de soufre.

M. Kuntze ayant constaté que ce sel étherique n'est pas stable à chaud, on peut empêcher sa formation en faisant agir le nitrate d'argent ammoniacal sur la solution alcoolique d'essence de moutarde à une température de 85° à 90° ; le soufre se précipite alors intégralement à l'état de  $Ag^2S$ , et la précipitation *est complète au bout d'une heure*, ainsi que nous l'avons constaté.

Nous avons, d'autre part, étudié les conditions de macération et de distillation les plus favorables à la production et à l'extraction de l'essence, et nous avons remarqué que, pour certains

(1) Voir L'essence de moutarde des tourteaux de crucifères (*Annales de la science agronomique française et étrangère*, 1<sup>er</sup> semestre 1911, p. 248 et suivantes).

(2) *Bulletin semestriel Schimmel*, avril 1908.

tourteaux, il est indispensable de prolonger la macération pendant plusieurs heures, à cause de la faible activité de leur myrosine.

Il est nécessaire, en outre, d'additionner les macérations d'un antiseptique qui, sans gêner l'action du ferment soluble, paralyse l'action de certains micro-organismes destructeurs de l'essence de moutarde.

En résumé, nous avons été conduit à adopter le mode opératoire suivant :

25 gr. de tourteau, finement moulu, sont introduits dans un ballon à fond rond de 1 litre, avec 500 cc. d'eau distillée portée à une température voisine de 37°, et 2 gr. de fluorure de sodium préalablement dissous dans un peu d'eau ; le ballon, après avoir été bouché au liège, est maintenu pendant une heure dans un bain-marie à 37°-40°, en agitant de temps à autre. S'il s'agit de tourteaux exotiques ou de farine de moutarde, il faut prolonger le temps de macération jusqu'à 3 ou 4 heures, parfois davantage. Dès que la macération est terminée, on verse dans le ballon 20 à 25 cc. d'alcool à 95°, afin de faciliter la distillation de l'essence, et l'on relie à un réfrigérant en verre pourvu d'un bon bouchon de liège ; on chauffe au bain de sable (1) ; on recueille 150 cc. de distillat dans un ballon de 250 cc. contenant 10 cc. d' $AzH^3$  pure ; on ajoute de 25 à 50 cc. d'une solution de nitrate d'argent N/10, suivant la richesse présumée du tourteau en essence, et l'on porte le ballon au bain-marie à 80°-85°, pendant une heure, après l'avoir bouché à l'aide d'un bouchon de liège traversé par un tube de verre de 1 mètre de long, destiné à condenser les vapeurs alcooliques et ammoniacales qui se dégagent ; après refroidissement, on complète le volume de 250 cc. ; on agite ; on filtre sur du papier Berzélius exempt de chlore, et l'on prélève 125 cc. du filtrat, qu'on introduit dans un verre à précipiter ; on acidifie le liquide par 10 cc. d' $AzO^3H$  pur ; on ajoute 10 cc. d'une solution d'alun de fer et d'ammoniaque à 40 p. 100 (alun 100 gr.,  $AzO^3H$  pur 100 gr., eau q. s. pour faire 1 litre), et l'on titre l'argent restant avec une solution N, 10 de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à apparition de la couleur rougeâtre due à la formation de sulfocyanure ferrique. Le virage est bien net, même à la lumière artificielle, et se produit avec une seule goutte de sulfocyanure d'ammonium en excès.

Comme les solutions titrées d'argent et de sulfocyanure d'am-

(1) Se servir de sable fin de Fontainebleau. Nous avons essayé la distillation dans un courant de vapeur ; ce procédé ne permet pas d'extraire autant d'essence.

monium se correspondent volume à volume, si V représente le volume de la solution N/10 d'argent ajoutée au distillatum et V' le nombre de cc. de la solution de sulfocyanure employés pour précipiter l'argent restant dans la prise d'essai de 125 cc., V — 2V' représente le volume de solution décimale d'argent décomposée par l'essence contenue dans les 25 gr. de tourteau.

Lorsqu'il s'agit d'un tourteau de colza ou de navette, une molécule de *sulfocyanate de crotonyle* (C<sup>4</sup>H<sup>7</sup>CAzS), pesant 113, précipite une molécule de sulfure d'argent Ag<sup>2</sup>S; donc 2 atomes d'argent, pesant 215,4, correspondent à 113 d'essence, et, comme 1 cc. de solution décimale d'argent contient 0 gr. 01077 d'argent, la quantité d'argent (V — 2V') × 0,01077, précipitée au cours du dosage à l'état de sulfure, correspond à :

$$\frac{(V - 2V') \times 0,01077 \times 113}{215,4} \text{ d'essence.}$$

En simplifiant, et en considérant qu'on a opéré sur 25 gr. de tourteau, on a :

$$\text{Isosulfocyanate de crotonyle p. 100} = (V - 2V') \times 0,00565 \times 4.$$

S'il s'agissait d'une farine ou d'un tourteau de moutarde noire, produisant, comme essence, de l'*isosulfocyanate d'allyle* (C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>CAzS), on aurait de même, en opérant seulement sur 10 gr. :

$$\text{Allylsénévol p. 100} =$$

$$\frac{(V - 2V') \times 0,01077 \times 99}{215,4} \times 10 = (V - 2V') \times 0,00495 \times 10.$$

Lorsqu'il s'agit de tourteaux de colza indiens, le distillatum renferme en général un mélange des deux sortes d'essences. En effet, les tourteaux de colzas exotiques de Ferozepore, de Calcutta, de Cawnpore, de Guzerat, sont constitués, au point de vue botanique, par un mélange, en proportions variables, de graines de *Brassica glauca*, *Br. dichotoma*, *Br. ramosa*, *Br. campestris*, avec une quantité plus ou moins grande de *Br. juncea* (moutarde de Sarepta).

D'après les recherches de Stein, les premières de ces semences donnent, comme essence, du sulfocyanate de crotonyle, tandis que les semences de *Br. juncea* produisent, comme la moutarde noire, du sulfocyanate d'allyle.

Les tourteaux de colzas indiens deviennent dangereux pour le bétail lorsqu'ils renferment une trop grande proportion de graines de *Br. juncea* ou de *B. nigra*; l'examen microscopique fixera sur ce point; mais déjà au moment de la distillation de la

macération de ces tourteaux, on peut se rendre approximativement compte de la proportion relative des deux essences.

Il faut, pour cela, effectuer une distillation spéciale sans addition d'alcool, et recueillir le distillatum en l'absence d'ammoniaque. Lorsqu'on a distillé une certaine quantité de liquide, on voit des gouttes d'essence qui flottent à la surface de l'eau et d'autres qui se rassemblent au fond du vase. Les premières sont formées de *sulfocyanate de crotonyle*, de densité égale à 0,984, et les secondes, formées de *sulfocyanate d'allyle*, de densité égale à 1,028.

Nous n'aborderons pas ici la question de la toxicité différente de ces deux essences de moutarde. Les recherches entreprises à ce sujet en Allemagne par M. E. Stein, et en France par M. Moussu, à l'École vétérinaire d'Alfort, sont relatées avec détails dans notre *Etude sur l'essence de moutarde des tourteaux de crucifères*. Ceux de nos lecteurs que cette question intéresse sont priés de se reporter aux *Annales de la science agronomique française et étrangère* (1<sup>er</sup> semestre 1911, pages 275 et suivantes).

En appliquant le mode opératoire ci-dessus décrit à l'analyse d'un grand nombre de tourteaux de colza et de navette indigènes ou exotiques, nous y avons trouvé des quantités d'essence de moutarde très supérieures, surtout pour les tourteaux indigènes, aux doses admises en France et relatées dans les meilleurs traités s'occupant de l'analyse des tourteaux; cela tient à l'imperfection du procédé de dosage généralement suivi jusqu'ici dans les laboratoires agricoles.

D'après les ouvrages spéciaux, les tourteaux de colza et de navette indigènes ne contiennent que 0 gr.008 à 0 gr.020 p.100 d'essence de moutarde. Nous n'avons trouvé de doses aussi faibles que pour quelques rares tourteaux ayant été soumis à une température trop élevée au moment des réchauffages précédant les pressurages.

Actuellement tout au moins, les températures usitées dans les huileries modernes pour le réchauffage des pâtes de graines sont généralement trop faibles pour coaguler et paralyser fortement la myrosine des semences de crucifères. Aussi, pour la plus grande partie des tourteaux que nous avons analysés, tourteaux ayant été obtenus à chaud, nous avons pu extraire autant d'essence de moutarde et souvent plus que des semences ayant servi à les préparer.

Les graines de colza et de navette indigènes peuvent fournir de 0 gr.150 à 0 gr.250 de sulfocyanate de crotonyle, pour 100 gr. Dans leurs tourteaux, on en dose ordinairement de 0 gr.200 à

0 gr.350, mais cette quantité est d'autant moindre que la température du réchauffage a été plus élevée.

Les navettes du Danube sont presque aussi riches en essence que les colzas indiens; nous avons dosé, dans plusieurs tourteaux fabriqués avec ces graines, jusqu'à 0 gr.500 et même 0 gr.700 de sulfocyanate pour 100 gr.

Les tourteaux de colzas indiens nous ont fourni de 0 gr.640 à 0 gr.858 d'essence p.100 calculée en sulfocyanate de crotonyle, mais, comme nous l'avons vu, l'essence de ces tourteaux contient généralement une certaine proportion de sulfocyanate d'allyle.

---

### **Dosage des nitrates dans l'urine,**

Par M. H. CARON,

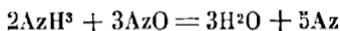
Maître de conférences à la Faculté libre des sciences de Lille.

L'urine normale, d'après les recherches de Schönbein, renferme de faibles quantités de nitrates qui proviendraient uniquement des aliments ingérés; ces nitrates se transforment peu à peu en nitrites lorsque l'urine est abandonnée à elle-même, et, de fait, l'urine ne présente habituellement les réactions des nitrites que lorsqu'elle a subi un commencement de fermentation.

Nous n'avons pas trouvé dans les traités d'urologie d'indications sur les doses habituelles d'azote nitrique ainsi éliminées par l'organisme, les auteurs se bornant généralement à en signaler la présence à l'état de traces.

Il nous a paru intéressant d'effectuer ce dosage, afin de rechercher par la suite si les proportions éliminées correspondent approximativement à celles ingérées. Nous avons eu recours, pour cela, aux trois procédés suivants : 1<sup>o</sup> la méthode de Schlœsing; 2<sup>o</sup> la méthode de Busch au nitron; 3<sup>o</sup> la méthode colorimétrique à la diphenylamine.

*Méthode de Schlœsing.* — L'urine, concentrée au dixième de son volume, est traitée, comme d'ordinaire, dans l'appareil de Schlœsing, par HCl et le chlorure ferreux; par suite de la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, il se dégage, en même temps que du bioxyde d'azote, une grande quantité d'anhydride carbonique, qu'on absorbe par la soude. Pfuller et Thurmann ont fait observer que le procédé de Schlœsing présente des incorrections en présence de sels ammoniacaux, par suite de la réaction :



Mais Liechti et Ritter (1) n'ont pu constater cette cause d'erreur et considèrent les matières organiques, l'urée en particulier, comme n'exerçant aucune influence sur les résultats. Ils recommandent, pour éviter la production de mousse dans le dosage des nitrates dans l'urine, d'évaporer celle-ci à consistance de sirop, d'épuiser par l'alcool à 50° et de doser l'azote nitrique sur l'extrait, ou bien encore d'évaporer l'urine en présence de la potasse, de chauffer le résidu pendant deux heures à 150-160°, puis de reprendre par l'eau avant d'effectuer l'opération.

Même en opérant directement sur l'urine simplement concentrée, nous avons obtenu d'assez bons résultats, et ce procédé est, croyons-nous, celui qui comporte le plus de précision ; malheureusement, il est délicat, laborieux, exige une grande quantité de liquide et se prêterait mal, par conséquent, à des dosages cliniques.

*Méthode de Busch au nitron.* — On sait que Busch a signalé une méthode pondérale de dosage des nitrates basée sur la très faible solubilité (1/60.000) de l'azotate de nitron.

On emploie le *nitron*, qui est le 1.4 diphényl 3.5 endanilodihydrotriazol, en solution à 10 p.100 dans l'acide acétique à 5 p.100, et le dosage est pratiqué dans les conditions suivantes :

100cc. de solution, renfermant approximativement 0gr.1 d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , sont acidulés par 10 gouttes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué et portés à l'ébullition ; on ajoute environ 10cc. d'acétate de nitron, et on laisse refroidir pendant une heure ou deux dans l'eau glacée ; il se dépose de belles aiguilles soyeuses d'azotate de nitron ; le précipité est jeté sur un filtre taré, lavé avec 10 à 12cc. d'eau à 0°, puis séché pendant une heure environ à 110° et pesé. D'après la formule  $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^4\text{AzO}^3\text{H}$ , la proportion d'acide azotique contenu dans la prise d'essai correspond au poids trouvé multiplié par 63/375 ou 0,168.

Cette méthode, très élégante, n'est pas à l'abri de toute critique : un certain nombre d'acides donnent, avec le nitron, des sels qui, tout en étant beaucoup plus solubles que l'azotate, possèdent cependant des solubilités suffisamment faibles pour qu'on ait à redouter leur formation dans certains cas. Ainsi, des solutions à 1 p.100 d'HCl nous ont donné, avec l'acétate de nitron, d'abondants précipités gélatineux.

Busch a, d'ailleurs, fait remarquer que cette méthode n'est pas praticable en présence des acides du groupe halogène, à moins d'éliminer tout d'abord ceux-ci ; il a signalé encore quelques

(1) *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 402.

autres sels peu solubles, parmi lesquels l'oxalate de nitron, mais ce dernier ne se précipiterait pas en solution fortement acidulée par l'acide sulfurique.

Nous ajouterons que  $\text{SO}^4\text{H}^2$  lui-même doit être employé avec précaution ; nous avons observé, en effet, que des solutions renfermant plus de 1,5 p.100 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  donnent, à basse température, des cristallisations analogues à celles fournies par  $\text{AzO}^3\text{H}$ .

Les matières organiques influencent également ce dosage. Jacob Litzendorff (1) a signalé le fait en appliquant la méthode à l'analyse de l'azote nitrique contenu dans les terres et dans les plantes. Il indique notamment que, dans le cas de sols pauvres, par suite de l'évaporation des solutions ou de l'extraction répétée plusieurs fois à froid, les liqueurs s'enrichissent en substances qui gênent la cristallisation de l'azotate de nitron ; il faut parfois des semaines pour que le précipité se dépose. La même action perturbatrice s'observe sur les extraits stérilisés par la chaleur. D'après l'auteur, les corps nuisibles peuvent être éliminés par un traitement à l'eau oxygénée, et le dosage donne alors des résultats satisfaisants.

Nous nous sommes heurté aux mêmes difficultés en essayant de doser par cette méthode l'azote nitrique de l'urine ; les précipitations s'effectuent mal ; bien plus, en additionnant l'urine de proportions déterminées de nitrate de potasse, espérant ainsi provoquer, par entraînement, la cristallisation de l'azotate de nitron, nous n'avons pu retrouver intégralement les quantités ajoutées.

Voici deux essais qui témoignent de ces faits :

50cc. d'une solution à 2gr. par litre de nitrate de potasse ont été dilués avec 50cc. d'eau distillée ; la liqueur, contenant ainsi 100milligr. de nitrate, fut traitée par l'acétate de nitron ; nous avons recueilli, au bout d'une heure, 352milligr. de précipité correspondant à 95milligr. de potasse.

D'autre part, 50cc. de la solution titrée furent additionnés de 50cc. d'urine et soumis au même traitement ; après un séjour de 5 heures dans l'eau glacée, il ne s'était encore formé que de très rares cristaux ; au bout de 2 jours, le précipité déposé ne pesait que 335milligr. , correspondant à 90milligr. de nitrate de potasse ; ce précipité n'avait du reste pas l'aspect habituel de l'azotate de nitron ; il était coloré et se présentait en masses sphéroïdales.

L'urée, l'élément le plus abondant de l'urine, ne semble pas cependant troubler la précipitation, car une troisième opération,

(1) *Moniteur scientifique*, 1909, p. 1906.

en présence de 50 cc. d'une solution d'urée à 3 p. 100, a donné un précipité identique, comme forme et comme poids, à celui du premier essai.

On ne peut songer, dans le cas présent, à éliminer les matières nuisibles par l'eau oxygénée, comme le recommande Litzendorff pour les solutions aqueuses de terre arable, attendu que l'urée et l'ammoniaque peuvent donner  $\text{AzO}^3\text{H}$  par oxydation.

Le dosage des nitrates par la méthode de Busch ne semble donc pas pouvoir être effectué directement sur l'urine. La défécation donne certains résultats, du moins lorsqu'on ajoute à l'urine une dose connue de nitrate pour faciliter la cristallisation. Ainsi, en remplaçant, dans les expériences précédentes, les 50 cc. d'urine ordinaire par 50 cc. d'urine déféquée, soit à l'acétate de plomb, soit au ferrocyanure de zinc, la cristallisation s'est produite dans les conditions normales, et nous avons recueilli 373 milligr. de précipité, correspondant à 100 milligr. de nitrate de potasse, soit 6 milligr. en plus que dans l'essai en présence de l'eau ; cet excès, provenant des 50 cc. d'urine, peut servir à évaluer la teneur en nitrate de ce liquide.

Pour avoir des chiffres plus élevés, donnant plus de garantie aux résultats, il faudrait, on le voit, non seulement déféquer l'urine, mais la concentrer pour l'enrichir en nitrates, et l'on retombe alors sur les inconvénients signalés à propos de la méthode de Schløesing.

*Méthode colorimétrique à la diphénylamine.* — L'urine, même très diluée, donne généralement une coloration bleue intense avec la diphénylamine. Cette réaction provenant uniquement, selon nous, de l'azote nitrique urinaire, nous avons cherché à l'utiliser pour le dosage de cet élément.

En employant, à cet effet, les réactifs ordinaires préparés par dissolution de la diphénylamine dans  $\text{SO}^2\text{H}^2$  plus ou moins dilué d'eau distillée, nous avons constaté que les colorations obtenues n'étaient pas comparables avec celles fournies par des solutions de nitrate de potasse pur. Les réactifs, étendus avec 1/4, 1/3 de volume d'eau, révèlent des proportions d' $\text{AzO}^3\text{H}$  100 fois plus grandes que les réactifs concentrés. L'urine déféquée présente les mêmes anomalies, provenant des chlorures qui sont contenus dans l'urine et qui, ainsi que nous l'avons montré dans un précédent travail (1), influencent d'autant plus favorablement cette recherche que les réactifs employés renferment plus d'eau.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 214.

Pour rendre les essais comparables, il faut donc ajouter aux solutions de nitrate pur HCl ou des chlorures, ou encore se servir d'un réactif renfermant une petite quantité de ces produits. Comme on se trouve ici en présence de matières organiques, les réactifs dilués, qu'on peut faire agir sans échauffement appréciable sur peu de liqueur d'essai, sont ceux qui fournissent les meilleures indications.

Dans nos essais, nous nous sommes servi d'une solution de 2 à 3 milligr. de diphénylamine dans 100 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  mélangés à 40 cc. d'eau; 5 cc. du réactif étaient versés, d'une part, dans 1/2 cc. de solution de nitrate de potasse à 1, 2, 3, 4, 5 milligr. par litre, d'autre part, dans 1/2 cc. d'urine convenablement diluée (au cinquième ou au centième par exemple). Chaque prise d'essai était additionnée, avant l'action de la diphénylamine, d'une goutte d'HCl au dixième, afin de se trouver dans des conditions analogues, puis les teintes étaient comparées après un contact de 10 à 20 minutes.

Les chiffres ainsi trouvés se rapprochent de ceux donnés par le procédé de Schløesing.

Cette méthode colorimétrique n'est évidemment qu'approximative, mais elle présente sur les autres l'avantage d'être facile, rapide, et de n'exiger que quelques cc. de liqueur.

*Résultats.* — Les urines que nous avons examinées contenaient, en général, de 100 à 200 milligr. par litre d'azotates évalués en nitrate de potasse; dans quelques échantillons, la dose s'élevait jusque 300 à 400 milligr.; dans d'autres, par contre, elle s'abaissait à quelques milligr. seulement par litre.

Il serait intéressant, à notre avis, de rechercher si ces variations considérables tiennent uniquement aux proportions diverses d'azote nitrique contenu dans les aliments ou si elles correspondent à certains cas pathologiques.

---

### Réactions du pyramidon,

Par M. A. MOULIN, docteur en pharmacie à Rive-dz-Gier.

Les *Annales de chimie analytique* (1911, p. 159) ont publié un résumé d'une note qui a paru dans l'*Union pharmaceutique de Charleroi* d'octobre 1910, dans laquelle M. Pevenasse signale une réaction du pyramidon consistant en une coloration bleue que donne ce corps avec l'acide nitrique, coloration qui disparaît en présence d'un excès d'acide.

Dans une communication à la Société chimique en 1903 (1), j'ai signalé les réactions produites sur l'antipyrine par le nitrate mercureux et le réactif nitro-mercuroso-mercurique neutre et la formation de nitro-mercurate d'antipyrine, ainsi que celle d'antipyrine nitroso-mercureuse et nitroso-mercurique. Cette étude m'ayant amené à rechercher l'action de ces réactifs sur le pyramidon, je n'ai pu obtenir ou plutôt isoler aucun composé intéressant dans un état de pureté suffisante. Ce qui m'a frappé, c'est que la coloration bleue que j'obtenais dans tous les cas ne se produisait pas toujours immédiatement, selon les conditions de l'opération. Cette coloration, que j'attribuais à une décomposition du produit et à une oxydation, se produisait avec le nitrate d'argent aussi bien qu'avec les réactifs mercuriels.

Mais j'ai constaté que, contrairement à l'assertion de M. Pevénasse, aucune coloration ne se produit lorsqu'on traite une solution de pyramidon par l'acide nitrique pur. La réaction colorée ne se manifeste que si cet acide contient des vapeurs nitreuses. De l'acide nitrique chargé préalablement de vapeurs nitreuses, puis agité avec de l'urée, ne donne aucune coloration, alors que la coloration bleue se manifestait avant l'agitation avec de l'urée.

Parmi les nitrates métalliques, seuls les nitrates facilement décomposables, tels que les nitrates de mercure et d'argent, font apparaître la coloration en question ; les nitrates de plomb, de potassium, de sodium ne la produisent pas.

La réaction est différente si l'on fait agir l'acide azotique sur le pyramidon en poudre. Il se produit alors, au point touché par l'acide, une décomposition avec production de vapeurs nitreuses. Au point atteint par l'acide, il se produit une teinte jaune, avec une auréole bleu-noir, passant progressivement au bleu pâle.

En résumé, la réaction signalée par M. Pevénasse se produit très bien avec le nitrate d'argent et le nitrate de mercure ; elle ne se produit pas avec l'acide nitrique pur, mais uniquement lorsque cet acide est chargé de vapeurs nitreuses. Cette coloration est de même ordre que celle qui a été depuis longtemps signalée et qui se produit sous l'influence de l'oxydase de la gomme arabique. Tous les oxydants sont susceptibles de la produire, mais l'acide azotique pur ne la produit pas.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 201.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Caractérisation de petites quantités de brome à l'état de bromure alcalin ou alcalino-terreux.** — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1914). — Pour rechercher des traces de brome, on peut se servir du procédé de MM. Baubigny et Rivals (1), qui consiste à traiter le liquide contenant le brome à l'état de bromure, seul ou mélangé à d'autres sels halogénés, par le sulfate de cuivre et le permanganate de potassium en milieu neutre ; dans ces conditions, le brome seul est libéré ; on entraîne ses vapeurs à froid, par un courant d'air, sur un papier à la fluorescéine, qui devient rose.

Ce procédé a été employé par plusieurs expérimentateurs pour la recherche du brome dans le système nerveux central ou dans d'autres organes, mais on leur a reproché d'avoir eu recours à une méthode dans laquelle il peut se dégager de l'iode et du chlore, qui influencent le papier à la fluorescéine ; cette critique ne semble pas justifiée si l'on observe rigoureusement le mode opératoire indiqué par les auteurs du procédé ; l'objection n'en subsiste pas moins, puisque le papier à la fluorescéine se colore en rose au contact de l'iode.

M. Labat a alors cherché une méthode différente, ne donnant pas lieu aux mêmes critiques ; il a conservé la réaction à la fluorescéine, mais en la modifiant de manière à lui donner un caractère de spécificité absolue. Afin de libérer le brome en présence des autres sels halogénés, il a eu recours au procédé indiqué par M. Denigès dans son *Précis de chimie analytique*, procédé qui consiste à traiter à chaud la solution examinée par un sel ferrique, qui libère l'iode ; on sépare ensuite le brome par le bichromate de potassium et  $\text{SO}_4\text{H}^2$ , et les chlorures restent intacts. Comme sel ferrique, l'alun de fer doit être préféré au perchlorure de fer, qui pourrait contenir du chlore libre, lequel contribuerait à libérer en même temps du brome.

On opère de la manière suivante : la solution à examiner est amenée au volume de 100 cc., puis additionnée de 1 gr. d'alun de fer et introduite dans un ballon de 250 à 300 cc. ; on relie ce ballon à un réfrigérant de Liébig de 1 mètre de longueur au moins ; on chauffe, et l'on recueille 60 cc. de distillatum, qui contient tout l'iode, du moins si l'on a opéré sur de faibles quantités de sels ; si la solution renferme plus de 0 gr.05 d'iodure de potassium, on prend davantage d'alun de fer, et l'on pousse plus loin

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, pages 204, 425 et 448.

la distillation ou, ce qui est préférable, on la renouvelle en ajoutant chaque fois dans le ballon 60 cc. d'eau. L'iode peut être dosé dans le distillatum (auquel on ajoute l'eau de lavage du réfrigérant) à l'aide de l'hyposulfite de sodium N/100 en présence de l'empois d'amidon.

Si la quantité d'iodure est très faible, on peut alcaliniser le distillatum par la soude pure, évaporer, à siccité, calciner, reprendre par quelques cc. d'eau distillée, traiter la solution ainsi obtenue par quelques gouttes de solution de nitrite de sodium à 1 p.100, 1 goutte de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pur et 1 à 2 cc. de sulfure de carbone, agiter et procéder à un dosage colorimétrique.

On peut encore utiliser le procédé de MM. Bernier et Péron (1). M. Labat s'est assuré qu'en traitant par ces divers procédés une solution contenant 0,05 p.100 de bromure de potassium, on ne trouve pas de brome dans le distillatum, et on le retrouve intégralement dans le résidu. On retrouve également dans le résidu les chlorures, s'il en existe dans la solution examinée.

Après que l'iode est libéré, on libère le brome en traitant le résidu par le bichromate de potassium et  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; on procède de deux manières : 1<sup>o</sup> par distillation ; 2<sup>o</sup> par entraînement à froid du brome à l'état de vapeur par un courant d'air.

1<sup>o</sup> *Distillation*. — On ajoute au liquide du ballon, sans filtrer, 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué à moitié, en refroidissant, et 1 gr. de bichromate de potassium ; on adapte le ballon au réfrigérant de Liébig bien nettoyé avec de l'eau acétique, puis avec de l'eau distillée ; on chauffe, et l'on recueille successivement trois distillatum de 10 cc., dans chacun desquels on ajoute 0cc. 1 de solution de fluorescéine à 0gr. 25 p.1000 et 5 gouttes d'ammoniaque. S'il y a du brome, le liquide se colore en rose et présente le spectre caractéristique de l'éosine à deux bandes. En général, le brome, s'il ne se trouve pas dans la solution dans une proportion supérieure à 1/2 milligr., passe complètement dans les trois distillatum ; le deuxième est souvent plus coloré que les deux autres ; avec 1/10 de milligr., il est le seul qui soit rosé.

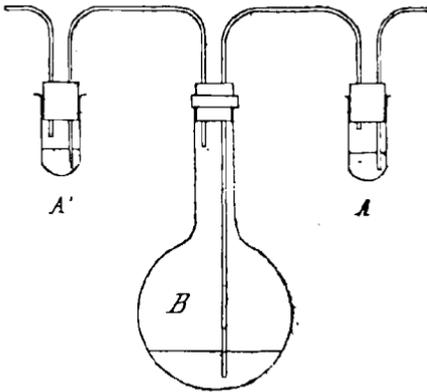
M. Labat a traité dans les mêmes conditions des solutions de divers chlorures alcalins ou alcalino-terreux, exempts de brome, à la dose de 5gr. dans la prise d'essai, et il n'a pas observé le moindre dégagement de chlore à l'aide de l'eau d'aniline ou de l'eau d'aniline phéniquée.

Enfin, il a opéré sur des solutions contenant des quantités connues de chlorure de sodium (1 gr.), d'iodure de potassium (0 gr. 05) et de bromure de magnésium ou de potassium (0 gr. 0002) pour 100 cc. d'eau, et il a obtenu des résultats satisfaisants ; toutefois, pour les proportions très faibles de bromure, la réaction manque de sensibilité, et alors la méthode par entrai-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 227.

nement est préférable; si M. Labat a signalé la méthode par distillation, c'est qu'elle est à la portée de tous les laboratoires et qu'elle ne nécessite ni appareil spécial, ni dispositif à faire le vide; d'ailleurs, cette méthode a permis à M. Labat de caractériser le brome dans les glandes thyroïdes de l'homme.

2<sup>o</sup> *Entraînement.* — Cette méthode exige l'emploi d'un appareil composé d'un ballon B de 300 cc., bouché par un bouchon à 2 trous, dans chacun desquels passe un tube à double courbure, dont l'autre extrémité communique avec un tube de 3 centimètres de diamètre et 6 centimètres de hauteur; il y a donc un tube



de chaque côté du ballon, et chacun de ces tubes A et A' est fermé par un bouchon à 2 trous munis de tubes permettant de les faire communiquer avec le ballon d'un côté et avec l'extérieur de l'autre; ces trois récipients sont réunis de telle sorte que de l'air aspiré par le tube qui met l'un des deux tubes A' en communication avec l'extérieur puisse

venir barboter dans des liquides appropriés occupant la partie inférieure de A, B et A' sans entraîner de liquide d'un récipient dans l'autre. Le tube plongeant au fond de A' est effilé pour que les bulles d'air soient très fines.

On place la solution à essayer dans le ballon B; on porte son volume à 40 ou 45 cc.; on y fait dissoudre 1 gr. de bichromate de potassium; on ajoute lentement 5 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  pur; on bouche le ballon, qu'on met ainsi en communication avec les tubes A et A', dans chacun desquels on a mis 5 cc. d'eau distillée et 0 cc. 1 de solution alcoolique de fluorescéine à 0 gr. 25 p. 1000; on relie le tube A' avec une trompe à eau qu'on fait fonctionner de telle sorte que l'air passe en A à raison de 150 bulles environ par minute. Si la solution essayée contient du brome, le liquide du tube A' rosit; le liquide du tube A ne doit pas changer de couleur, sauf dans le cas où l'atmosphère contiendrait des vapeurs de brome en quantité suffisante pour provoquer la formation d'une quantité appréciable d'éosine.

La dose de fluorescéine ci-dessus indiquée ne suffit pas pour des proportions notables de brome; dans ce cas, le liquide du tube A', d'abord rose, tend à se décolorer; alors, sans arrêter l'opération, on retire ce tube, et l'on y ajoute, par fractions de

0 cc. 1, de la solution de fluorescéine jusqu'à ce que la teinte rose n'augmente plus; on ajoute dans le tube 5 gouttes d'ammoniaque, et l'on procède à l'examen spectroscopique, ainsi qu'au dosage colorimétrique.

Si le liquide examiné contient de petites quantités d'un iodure, on commence par libérer l'iode par le procédé ci-dessus indiqué, en se servant du ballon B; puis on effectue les opérations précédentes sur le liquide non filtré, car la séparation de l'oxyde de fer formé peut entraîner des pertes.

Il faut avoir soin de se servir d'un ballon et de tubes rigoureusement lavés à l'acide acétique, puis à l'eau distillée et séchés, car la moindre alcalinité des récipients ou des tubes arrêterait de petites quantités de brome.

Par ce procédé, on peut déceler spectrométriquement 5/100 de milligr. de brome et colorimétriquement 3/100 de milligr.

La présence d'un chlorure alcalin ou alcalino-terreux dans la solution, à la dose de 1 à 3 gr., ne nuit en rien à l'opération; si la proportion de chlorure est plus considérable, la caractérisation de la dose limite de brome est troublée, en ce sens que la coloration rose disparaît sans qu'un excès de fluorescéine et quelques gouttes d'ammoniaque puissent la régénérer. Dans ce cas, on reçoit dans la soude N/10 les vapeurs entraînées; on étend le liquide au volume de 45 cc.; on traite de nouveau par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  et le bichromate de potassium, et cette fois on reçoit les vapeurs dans la solution fluorescénée. Cette complication est inutile si la proportion de brome est égale ou supérieure à 1/10 de milligr.

Comme expérience de contrôle, M. Labat s'est, d'abord, assuré que, si l'on soumet à la distillation une solution de 0 gr. 05 de bromure de potassium dans 100 cc. d'eau avec l'alun de fer, le distillatum ne contient pas de traces de brome et que ce dernier se trouve intégralement dans le ballon.

En second lieu, en traitant une solution de 0 gr. 05 d'iodure de potassium par le mélange sulfo-chromique, les vapeurs obtenues par aspiration ne colorent pas la fluorescéine.

Enfin, un essai fait avec du chlorure de potassium exempt de bromure n'a pas donné, sous l'action du mélange sulfo-chromique, de vapeurs colorant la fluorescéine.

Il reste à indiquer comment on doit procéder pour faire le dosage colorimétrique du brome. Il est indispensable de se placer, pour la confection des étalons, dans des conditions aussi identiques que possible à celles qui ont présidé à l'obtention du liquide à titrer.

Si l'on a été obligé, au cours de l'opération, d'ajouter successivement 1, 2,  $n$  dixièmes de cc. de fluorescéine pour atteindre le point où la teinte n'augmente plus, on ajoute 5 gouttes d'ammoniaque, et l'on mesure le volume total. On ne touche pas à ce volume si la teinte est très faible (c'est souvent le cas lorsque

1/10 de cc. de fluorescéine mis dès le début a suffi), ou bien on l'étend à 10, 15,  $n$  cc., suivant l'intensité de la teinte. Cela fait, dans une série de tubes bien nettoyés et de même calibre, on dispose 1/10 de cc. de fluorescéine, puis, à l'aide d'une solution titrée de brome, qu'on dilue suivant les besoins, des volumes de liquide contenant des doses connues de 3, 4, 5,  $n$  centièmes de milligr. de brome, tels qu'après addition de fluorescéine et d'ammoniaque on ait un volume égal à celui du liquide à titrer. On ajoute alors une quantité de réactif fluorescéiné égale à celle de l'opération primitive, soit 1, 2,  $n$  dixièmes de cc., en agitant après addition de chaque dixième, puis 5 gouttes d'ammoniaque. Enfin on compare les teintes ainsi obtenues; on détermine ainsi très rapidement la dose de brome contenue dans la prise d'essai.

Les meilleurs dosages sont ceux qui sont faits avec les quantités de brome les plus faibles, comme c'est la règle pour les dosages colorimétriques. Entre 3 et 20 centièmes de milligr., on peut faire un dosage à 2 centièmes près.

---

**Essai du chloral.** — M. BOURDET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> juillet 1911). — Le Codex prescrit, pour le dosage du chloral, d'en dissoudre 1 gr. dans 100 cc. d'eau distillée froide, d'ajouter 10 cc. de solution de soude normale, d'agiter et, après un contact d'une demi-heure environ, de titrer la soude demeurée libre à l'aide d'une solution de  $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$  normale, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur. Sur les 10 cc. de soude normale, on doit retrouver sensiblement 0 gr. 16 de soude demeurée libre, quantité qui correspond à 4 cc. de solution normale de soude.

M. Bourdet a constaté qu'il est nécessaire de dissoudre le chloral dans une eau distillée exempte d'acide carbonique, sans quoi on obtient des chiffres trop forts.

M. Bourdet estime encore qu'il est préférable d'effectuer le dosage au moyen de liqueurs N/2 pour obtenir plus de sensibilité.

Enfin, M. Bourdet pense qu'on peut réduire à un quart d'heure la durée du contact de la solution alcaline avec la solution de chloral, la réaction étant complète au bout de ce temps.

---

**Le méthylglyoxal, réactif de l'acide salicylique et de ses dérivés.** — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1911). — M. Denigès emploie le méthylglyoxal pour caractériser l'acide salicylique et pour identifier rapidement les éthers salicyliques.

Le réactif méthylglyoxalique se prépare de la façon suivante : on prend 20 cc. d'eau glycinée au vingtième en poids, qu'on

additionne de 100 cc. d'eau et de 0 cc.6 de brome; on bouche le flacon et l'on agite jusqu'à ce que le brome soit dissous; on introduit la solution ainsi obtenue dans un ballon d'environ 400 cc., qu'on maintient au bain-marie bouillant pendant 20 minutes; on retire le ballon du bain-marie pour porter le liquide à l'ébullition pendant 5 à 6 minutes, de manière à chasser toute trace de vapeur de brome et à réduire le volume du liquide à 100 cc. environ; après refroidissement, on ajoute 20 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  pur; on distille, et l'on recueille 50 cc. de distillatum, qui constitue le réactif méthylglyoxalique.

Si l'on mélange 0 cc. 4 de ce réactif avec 1 ou 2 gouttes de solution aqueuse de bromure de potassium à 4 p.100 et 2 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré, et si l'on ajoute 1 goutte de salicylate de méthyle, on obtient, après agitation, une teinte rouge-violet, qui vire bientôt au rouge.

On obtient la même coloration avec les salicylates d'éthyle, d'amyle et avec tous les éthers salicyliques dont les radicaux alcooliques n'ont pas, par eux-mêmes, d'action sur le réactif méthylglyoxalique en milieu sulfurique. On l'obtient aussi avec les succédanés médicamenteux du salicylate de méthyle (salène, spirosal, salacétol, aspirine et méthylsalicylate de méthyle).

Si l'on remplace, dans l'expérience précédente, les éthers salicyliques par une pincée d'acide salicylique ou de ses sels, on obtient une coloration semblable, peut-être un peu plus tardive, mais plus stable. L'acide salicylique peut être employé en solution alcoolique (1/10 de cc.) et les salicylates solubles en solution aqueuse (1 à 2 gouttes).

Les résultats sont certains à froid, si les liqueurs sont suffisamment concentrées (au moins 1 p.100, soit 1 milligr. pour la prise d'essai).

Pour les très faibles doses, il convient de porter au bain-marie bouillant, pendant 2 minutes, le mélange de réactif et d'acide salicylique, qui ne devra pas renfermer plus d'une goutte de la solution de bromure de potassium. On décèle ainsi 1/10 de milligr. d'acide salicylique.

Si l'on a à caractériser l'acide salicylique dans un vin, par exemple, on commence par évaporer à siccité le produit d'extraction de ce vin par l'éther, avec reprise par le benzène; on reprend le résidu de l'évaporation par 1/10 de cc. d'alcool, et l'on ajoute à cette solution alcoolique 0 cc. 4 de réactif méthylglyoxalique, 1 goutte de solution de bromure de potassium et 2 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; le mélange ainsi obtenu est introduit dans un tube à essai et porté pendant deux minutes dans un bain-marie bouillant; la présence de l'acide salicylique est décelée par une teinte rose si la proportion est très faible, rouge-violet si elle est plus forte.

**Falsification du poivre par l'ers ervilier.**— MM. BUS-SARD et ANDOUARD (*Annales des falsifications* de mai 1911). — Nous avons publié dans ce Recueil (1904, p. 373) un article de M. Collin signalant l'introduction sur le marché français d'une graine vendue sous le nom fantaisiste d'*erviop* et présentée comme succédané du poivre. Après examen, M. Collin a constaté que cette graine n'était nullement exotique, comme le prétendaient les vendeurs, et que ce n'était autre chose que des graines fournies par une plante de la famille des Légumineuses, et appartenant au genre *Pisum* ou au genre *Lathyrus*; ces graines avaient été trempées dans une teinture concentrée de *capsicum*, qui devait leur donner l'âcreté du poivre naturel, et leur couleur noire était obtenue en les plongeant dans de l'eau additionnée d'un sel de fer.

MM. Bussard et Andouard ont eu l'occasion de constater la même falsification du poivre noir; il résulte des déterminations qui ont été faites que les graines employées pour cette falsification étaient des graines d'*Ers ervilier* (*Ervum ervilia*), de la famille des Légumineuses; plante très répandue dans le midi de la France.

MM. Bussard et Andouard signalent cette fraude comme n'étant pas nouvelle et rappellent les recherches faites par M. Collin; ils indiquent les caractères microscopiques qui permettent de reconnaître la présence des graines d'ers ervilier dans le poivre; nous ne pouvons, pour les caractères, que prier le lecteur de se reporter à l'article précité de M. Collin, article qui est très complet et très détaillé.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Séparation quantitative du baryum, du calcium et du strontium.**— M. J. L. M. VAN DER HORN VAN DEN BOS. (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 201). — Pour tourner la difficulté de la méthode la plus usitée de Rose-Stromeyer-Fresenius, l'auteur a étudié une méthode volumétrique qui permet de séparer successivement et rapidement les trois éléments. Cette méthode repose sur le fait que le bichromate de potasse précipite quantitativement les solutions aqueuses de baryum faiblement acétiques, tandis que les sels de strontium et de calcium restent dans la solution; mais lorsqu'on opère en solution trop concentrée, le chromate de baryum retient du chromate de strontium. Le filtratum du chromate de baryum est évaporé presque à siccité, neutralisé par l'ammoniaque jusqu'à précipitation de chromate d'ammoniaque, de nouveau évaporé et mis à digérer avec de

l'alcool à 50° ; dans ces conditions, le chromate de strontium est complètement insoluble, et le chromate d'ammonium entre en solution. On filtre le chromate de strontium, et l'on peut précipiter le calcium dans le filtratum par l'oxalate d'ammonium. Pour opérer volumétriquement, on emploie une solution titrée de bichromate de potassium pour la précipitation du baryum. Dans une partie mesurée du filtratum, on détermine volumétriquement l'excès de bichromate avec de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude ; on a ainsi la teneur en baryum. Le reste du filtratum du chlorure de baryum est mélangé, après évaporation à siccité, avec une quantité déterminée d'une solution de bichromate de potassium, évaporé et mis à digérer avec de l'alcool à 50°, et le chromate de strontium est recueilli sur un filtre. Une partie du filtratum est utilisé pour le titrage du bichromate avec de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de sodium ; on détermine ainsi la teneur en strontium. Le reste du filtratum est additionné d'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de calcium, décanté et lavé, est titré au moyen du permanganate de potassium.

N. B.

**Dosage volumétrique du fer au maximum par le permanganate de potassium après réduction par le zinc.** — MM. E. MULLER et G. WEGELIN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 615). — La réduction des solutions de sels ferriques par le zinc pur a lieu assez rapidement à 100°, mais on utilise très mal le réducteur (environ 10p.100). Au point de vue analytique, il est indispensable, lorsque la réduction du fer est complète, de dissoudre la totalité du zinc restant, car il y a toujours sur celui-ci un dépôt de fer métallique. Il n'y a aucun avantage à mettre le zinc en contact avec le platine. L'emploi du zinc amalgamé offre l'avantage de ne laisser agir le métal que jusqu'à tout ce que le fer soit réduit ; il est inutile d'aller jusqu'à dissolution complète, ce qui serait d'ailleurs difficile. L'utilisation du réducteur est huit à neuf fois meilleure ; comme il entre moins de zinc en dissolution, il y a beaucoup moins de danger de faire entrer dans ce titrage les petites quantités de fer que le zinc peut contenir comme impureté.

La rapidité de la réduction est, à surface égale, plus faible qu'avec le zinc pur, mais on peut l'augmenter en ayant une surface d'attaque plus grande sans que la quantité dissoute augmente notablement, ou bien en ajoutant un peu de sulfate de cuivre. Si l'on ne se sert pas du réducteur Blair, ce qui est recommandable pour des analyses courantes, on préconise le mode opératoire suivant : 100 cc. de solution ferrique (ou une quantité moindre diluée à 100 cc.) sont additionnés de 5 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  et 5 à 10 gouttes de solution normale de sulfate de cuivre ;

on y plonge 3 à 4 bâtons de zinc amalgamé (longueur 5 cm., diamètre 0 cm.6) et l'on chauffe à 100° en faisant passer de l'acide carbonique; au bout de deux heures, la réduction est complète. Il n'est pas nécessaire de mettre du sulfate de cuivre pour les dosages ultérieurs, car les bâtons de zinc en sont suffisamment chargés.

E. S.

**Concentration des acides; règle mnémorique.** — M. RIESENFELD (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 273). —

1° Le pourcentage d'HCl, AzO<sup>3</sup>H, SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> est égal à leur poids moléculaire, et la concentration en molécules-gr. par litre est égale à dix fois leur densité.

	Degré	Poids moléculaire	Concentration
HCl . . . . .	23°	36	37 p.100
AzO <sup>3</sup> H. . . . .	40°	63	63 —
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	66°	98	98 —

	Densité	Molécules-gramme par litre
HCl. . . . .	1,2	12
AzO <sup>3</sup> H. . . . .	1,4	14
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	1,8	18

2° Le pourcentage de HCl est égal à 200 fois la différence entre sa densité et celle de l'eau.

p. 100 = 200 (D - 1)	
Densité	
1,01	2 p.100
1,05	10 —
1,10	20 —
1,15	30 —

A. D.

**Dosage de l'arsenic dans les pyrites.** — M. G. HATTENSAUR (*Oesterr. Zeits. f. Berg. u. Hüttenw.*, 1911, p. 175, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 1531). — Il existe de nombreuses méthodes pour ce dosage, mais toutes, d'après l'auteur, donnent des résultats inexacts, même celle de Nahnsen, perfectionnée par Vilstrup (*Chem. Zeit.*, 1887, p. 692; 1910, p. 350).

Pour celle-ci, l'auteur propose de ne pas séparer le sulfure d'arsenic des autres sulfures par le carbonate d'ammoniaque, mais de dissoudre les sulfures dans le brome, puis de refaire la précipitation de l'arsenic par H<sup>2</sup>S ou bien de précipiter à l'état de sel ammoniaco-magnésien. Il est aussi commode de précipiter l'arsenic par AgAzO<sup>3</sup> dans le produit de l'attaque de la pyrite

selon le procédé Nahnsen, comme l'ont indiqué Reich et Richter et de calculer l'arsenic d'après l'argent obtenu.

E. S.

---

**Sur l'hydrogène arsénié solide.** — MM. H. RERCKLEBEN et J. SCHEIBER (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1911, p. 255). — On connaît l'hydrogène arsénié solide, mais on n'est pas d'accord sur sa formule et sur sa formation. D'après les auteurs, ce corps n'existerait que sous une seule forme, à laquelle ils attribuent la formule  $H^2As^2$  ou  $HAs$ . Il se forme sous l'action de la décharge obscure sur  $H^2As$ , par la décomposition des arséniates alcalins, ainsi que dans l'oxydation incomplète de l'hydrogène arsénié par l'oxygène — ou par l'air — à froid. L'hydrogène arsénié solide, contrairement à l'opinion admise, ne se trouve pas parmi les produits de sublimation de l'arsenic dans un courant d'hydrogène (le  $H^2As$  non plus, d'ailleurs) et moins encore dans la tache d'arsenic obtenue par le refroidissement de la flamme d'hydrogène arsénié.

L'hydrogène arsénié solide peut être oxydé, comme d'autres combinaisons d'arsenic, et transformé en acide arsénique à l'aide de la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

A. B.

---

**Recherche de l'acide perborique et de quelques combinaisons analogues.** — MM. W. LENZ et E. RICHTER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 537). — Pour différencier le perborate de sodium du borax, on ajoute à la solution un peu d'une liqueur de bichromate de potassium, et l'on agite avec de l'éther : en présence de perborate, l'éther se colore en bleu ; cette réaction, due à la formation d'eau oxygénée, se produit même à basse température.

Le percarbonate de potassium donne aussi de l'eau oxygénée dans les mêmes conditions. Par contre, le persulfate d'ammonium ne donne rien, même lorsqu'on l'a rendu très alcalin par la soude. Mêmes résultats négatifs avec le perchlorate de potassium et l'acide periodique.

Le perborate et le percarbonate de sodium en solution mettent aussi de l'eau oxygénée en liberté après acidification par  $SO^4H^2$ . Le persulfate ne donne que de l'oxygène par sa décomposition.

Le permanganate de potassium est décoloré par la solution alcaline de perborate, avec précipitation de peroxyde de manganèse ; la solution, acidifiée par  $SO^4H^2$ , décolore également, mais sans précipitation. Mêmes réactions avec les percarbonates et l'eau oxygénée. A la température ordinaire et en solution acide, le persulfate d'ammonium n'agit pas immédiatement sur le permanganate de potassium ; en chauffant, il y a une légère décoloration ; en liqueur alcaline, la décoloration est lente à froid et

rapide à chaud avec précipitation de bioxyde de manganèse. Le perchlorate de potassium ne décolore pas à froid en solution acide ; après addition de soude, il y a, lentement à froid, rapidement à chaud, passage du violet au bleu ; le virage n'est pas frappant, mais il est caractéristique. L'acide periodique n'agit sur le permanganate de potassium ni en solution alcaline, ni en solution acide.

Avec le nitrate d'argent, ajouté en assez grande quantité à une solution de perborate de sodium, il y a formation rapide d'un précipité lourd, noir, se déposant facilement, insoluble dans  $AzH^3$  en solution aqueuse à 10 p.100. Le percarbonate de potassium en solution aqueuse précipite en blanc ; en chauffant, le mélange se colore ; le précipité jaunit, puis devient gris et enfin se dépose en lourds flocons ; ce précipité gris est aussi insoluble dans  $AzH^3$ , même à chaud ; si l'on fait bouillir, le liquide bleuit. La solution aqueuse de persulfate d'ammonium se trouble en précipitant de l'argent moléculaire bleu. Le perchlorate de potassium ne donne de réaction ni en solution nitrique, ni en solution ammoniacale. La solution aqueuse d'acide periodique donne un précipité jaune clair, qui, examiné au microscope, apparaît comme étant constitué par des rhomboèdres fortement colorés en jaune clair, biréfringents, s'éteignant suivant la direction du petit axe ; ils sont facilement solubles dans l'ammoniaque, insolubles à froid dans  $Na^2S^2O^3 + SO^2$  en solution à 20 p.100 ; ces cristaux se décantent facilement. Une solution d'acide periodique, additionnée d'ammoniaque en excès, donne, avec le nitrate d'argent, à froid, un trouble faible, brun, qui se transforme à chaud en un fort précipité de même couleur.

En présence d' $AzO^3H$ , le nitrate d'argent ne donne aucune réaction avec le perborate ni avec le percarbonate de sodium ; avec le persulfate d'ammonium, la solution se colore en jaune.

En solution ammoniacale, le nitrate d'argent n'est d'abord pas modifié ; par le repos, plus rapidement en chauffant un peu, il y a un dégagement de gaz ; il se forme un miroir d'argent, et le liquide prend la coloration bleuâtre de l'argent moléculaire. Même réaction avec le percarbonate de sodium. Avec le persulfate, il y a dégagement gazeux sans précipitation.

Avec le sulfate de manganèse (cristallisé), employé en solution à 1 p.100 et additionné d'un alcali, il y a formation d'un précipité blanc, qui, au contact de l'air, est rapidement transformé en oxydes noirs. Pour étudier l'action des oxydants sur ce précipité, on fait bouillir un peu de solution de sulfate de manganèse dans un tube à essai ; on refroidit à  $60^\circ$  ; on recouvre d'éther de pétrole, puis on précipite par  $NaOH$  ; il ne reste plus qu'à faire agir les corps à étudier sur ce précipité ; le perborate et le percarbonate de sodium agissent à très faible dose ; le persulfate

est encore plus actif, de même que l'acide periodique ; le perchlorate n'agit pas.

Pour des produits en poudre, on peut faire la réaction au microscope ; on opère entre deux lames de verre, qui préservent suffisamment de l'action de l'air.

Une réaction d'oxydation peut être obtenue dans les mêmes conditions avec une solution de nitrate de cobalt cristallisé à 0,25 p.100, qu'on précipite également par la soude après expulsion de l'air et préservation par l'éther de pétrole ; l'essai à blanc est d'abord bleu, puis rose-rouge faible ; il n'y a que peu d'assombrissement ensuite. Avec deux gouttes de solution à 1 p.100 de perborate de sodium, il y a formation immédiate d'un précipité brun ; on obtient le même résultat avec 6 gouttes de solution de percarbonate de sodium et avec une goutte de solution de persulfate ; il n'y a pas de réaction avec le perchlorate, ni avec l'acide periodique.

Dans les mêmes conditions d'essai sur la solution à 1 p.100 de sulfate de métal, il n'y a pas de réaction avec le perborate, le perchlorate, le percarbonate et l'acide periodique ; par contre, une goutte de solution de persulfate donne une précipitation noire, même si l'on n'a pas pris les précautions indiquées pour éviter l'action de l'air.  $H^2O^2$  ne donne pas cette réaction.

Une solution d'acétate de plomb alcalinisée par la soude donne de suite un précipité noir avec  $H^2O^2$  officinal ; avec l'eau oxygénée diluée au 1/10, il y a également un trouble, mais celui-ci disparaît entièrement à l'ébullition. Avec le perborate, le percarbonate et le perchlorate, il n'y a rien ni à froid ni à chaud ; de même avec une faible quantité de persulfate ; mais avec une grande quantité, il y a, après quelque temps, séparation d'un précipité rouge-jaune. L'acide periodique donne, même à forte dilution, un précipité blanc lourd et très fin, insoluble dans la lessive de soude.

Le chlorure de cérium en solution à 0,2, acidifiée par HCl, décèle des traces de  $H^2O^2$  par l'apparition d'une coloration jaune ; de même pour le perborate et le percarbonate ; il n'y a pas de réaction avec le persulfate, le perchlorate et l'acide periodique.

Le persulfate d'ammonium, le perborate et le percarbonate déplacent l'iode de l'iodure de potassium ; le brome n'est pas déplacé dans le bromure.

Le perborate et le percarbonate agissent plus fortement sur la fuchsine que le persulfate ; le perchlorate n'agit pas.

La solution acide de sulfate d'aniline n'est que faiblement colorée en jaune à chaud par le perborate et le percarbonate ; avec le persulfate, il y a un fort précipité brun ; le perchlorate n'agit pas.

E. S.

**Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide nitrique.** — M. G. ROMIJN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 566). — On peut utiliser, pour les nitrates, la réaction des nitrites par l'acide iodhydrique et l'empois d'amidon, en ajoutant de la poudre de zinc. En cherchant à augmenter la sensibilité de cette réaction, l'auteur a constaté que la réduction peut être facilement rendue quantitative en opérant en solution ammoniacale et en présence d'un sel ammoniacal quelconque; on peut déterminer avec une exactitude suffisante des quantités inférieures à 0 milligr. 1 d' $\text{AzO}^3\text{H}$  par litre. On emploie du zinc en poudre extrafine, qu'on broie encore avec partie égale de kieselgur; la solution est préparée en dissolvant 100 gr. de sulfate d'ammonium et 100 cc. d'ammoniaque ( $D = 0,96$ ) pour 300 cc. de liquide total.

On verse, dans une fiole jaugée de 100 cc., 5 cc. de la solution ammoniacale ci-dessus, et l'on complète 100 cc. avec la solution de nitrate à essayer; cette solution ne doit pas contenir plus de 400 milligr. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  par litre; on ajoute 200 milligr. de poudre de zinc; on bouche et l'on agite fortement; on filtre jusqu'à obtention d'un liquide limpide; le filtratum contient une proportion de nitrite égale à 95 p. 100 de la quantité de nitrate contenue dans la solution à analyser. Pour des richesses assez fortes, on titre au moyen du permanganate de potassium; on prend 50 cc. de filtratum dans une fiole bouchée à l'émeri de 100 cc., et l'on ajoute 10 cc. de permanganate N/10, 5 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,124$ ); on bouche; on agite; on laisse reposer pendant un quart d'heure; on ajoute 5 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième, et l'on détermine l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite de sodium N/10; 1 cc. de cette liqueur correspond à 2 milligr. 3 d' $\text{AzO}^3\text{H}$ .

Il faut faire un essai à blanc pour fixer le titre du permanganate.

Pour des petites quantités, on détermine le nitrite formé par colorimétrie, en utilisant la réaction à l' $\alpha$ -naphthylamine et à l'acide sulfanilique.

L'auteur déclare que sa méthode a encore besoin d'être perfectionnée. E. S.

---

### **Dosage de l'étain dans les conserves alimentaires.**

— MM. H. SCHREIBER et W. C. TABER (Extrait de la circulaire n° 67, du 8 février 1911, du ministère de l'Agriculture des Etats-Unis, d'après les *Annales des falsifications* de juillet 1911).

— Cette méthode de dosage par fusion alcaline est la suivante : on hache très finement l'échantillon, et l'on en forme une masse homogène; on en prélève 100 gr., qu'on introduit dans un creuset de fer avec 10 gr. de magnésie; on ajoute 50 cc. d'une solution aqueuse contenant 150 gr. de soude et 100 gr. de carbonate de soude par litre; après agitation, on ajoute 75 cc. d'alcool à 95°, et l'on agite de nouveau; on chauffe au bain-marie pour évaporer

l'alcool, et en agitant de manière à éviter la formation d'écume et les projections; lorsque l'ébullition est devenue tranquille, on élève la température du bain-marie; après évaporation, on porte le creuset sur une plaque d'amiante, et l'on chauffe à 130-160°; au bout de 2 heures, on introduit le creuset dans un moufle froid, et l'on chauffe progressivement afin d'éliminer les substances volatiles; on élève la température pour brûler tout le carbone; au bout de 2 ou 3 heures, la combustion doit être terminée; on retire alors du moufle, et, après refroidissement, on ajoute de l'eau sur les cendres obtenues; au bout de quelques minutes, on gratte les parois du creuset avec une spatule de fer, et l'on verse le contenu et les eaux de lavage dans un bécber de 600 cc.; on recouvre le bécber et l'on ajoute 40 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  étendu de son poids d'eau; on lave le creuset avec un peu d'eau et 10 cc. du même acide sulfurique, et l'on verse toutes les liqueurs dans le bécber; lorsque la réaction est terminée, on ajoute 50 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ) et 30 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1,42$ ); on recouvre le bécber d'un verre de montre; on porte à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à la production de vapeurs de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; on laisse ces vapeurs se produire pendant 10 minutes; on retire alors le bécber du feu, et on le laisse refroidir; à l'aide d'un tube de verre recourbé passant sous le verre de montre par le bec du bécber, on fait couler de l'eau distillée par petites portions, jusqu'à ce que toute action violente ait cessé; on ajoute alors rapidement 150 à 200 cc. d'eau par l'intermédiaire du tube de verre; on enlève le tube et le verre de montre en les rinçant au-dessus du bécber; on agite et on lave avec de l'eau distillée dans un erlenmeyer d'un litre.

Le volume du liquide contenu dans l'erlenmeyer est alors d'environ 300 à 400 cc.; après refroidissement, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant quelques minutes; on agite et l'on ajoute une solution d'ammoniaque à 28 p.100 jusqu'à persistance de la couleur noire du sulfure de fer qui se forme; on agite; on acidifie par  $\text{SO}^2\text{H}^2$  étendu de son poids d'eau, dont on ajoute un excès de 10 cc.; on porte le volume du contenu du flacon à 1 litre avec de l'eau bouillante, et l'on fait passer un fort courant d'hydrogène sulfuré durant 25 minutes; on laisse reposer pendant une nuit; on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, en agitant de temps en temps; après refroidissement partiel, on filtre sur un filtre sans cendres; on lave le filtre avec une solution formée de 50 cc. d'acide acétique cristallisable, 100 cc. d'une solution saturée d'acétate d'ammoniaque et d'eau en quantité suffisante pour faire un litre; on lave six fois le précipité avec cette solution; après lavage, on introduit dans un erlenmeyer le filtre avec son précipité; on ajoute 100 cc. d'une solution de potasse à 20 p.100; on fait bouillir à feu nu pendant quelques minutes jusqu'à destruction du filtre; on filtre de nouveau sur un

filtre double, et on lave le flacon et le filtre jusqu'à ce que le liquide passe incolore ; on a alors 200 à 300 cc. de filtratum ; on ajoute 20 cc. d'HCl concentré ; on agite ; on ajoute quelques gouttes de solution de phénolphthaléine, puis, à l'aide d'une burette, on ajoute HCl concentré jusqu'à ce que la forte coloration disparaisse, et l'on verse 10 cc. en plus ; on essaie alors à la touche sur du papier de tournesol si le liquide est acide ; on agite ; on chauffe pendant 20 minutes au bain-marie, et l'on abandonne pendant la nuit ; si la liqueur n'est pas acide au tournesol, on ajoute de nouveau HCl et l'on en verse 1 cc. en excès ; si la liqueur est acide et trouble, on la rend alcaline à l'aide de la potasse, puis on l'acidifie par HCl, toujours avec un excès de 1 cc. La liqueur ne doit pas être alcaline, ni trop acide ; on la chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, en agitant plusieurs fois ; on filtre en ayant soin de repasser les liqueurs sur le filtre jusqu'à ce qu'elles coulent limpides ; on lave le précipité alternativement avec de l'eau distillée et avec la solution d'acétate d'ammoniaque ci-dessus mentionnée, jusqu'à ce que le filtratum ne contienne plus de chlorures.

Lorsqu'on recherche avec le nitrate d'argent si le filtratum contient des chlorures, il ne faut pas prendre pour du chlorure d'argent le précipité qui peut se former et qui est soluble dans l'eau.

Il est nécessaire de laver jusqu'à ce que le filtratum ait un volume de 200 cc. au moins, en remplissant le filtre à chaque lavage ; on place alors le filtre humide dans un creuset de porcelaine ; on sèche ; on calcine, et, après refroidissement, on pèse comme acide stannique.

Les résultats qu'on obtient avec cette méthode sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus par la méthode de Schryver, qui est excellente.

---

#### **Recherche des chlorures dans le pyramidon. —**

M. CONSTANTIN COLLO (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 199). — La Pharmacopée allemande propose, pour la recherche des chlorures dans le pyramidon, d'acidifier la solution de cette substance à l'aide de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dilué et de précipiter le chlore par le nitrate d'argent. Le sulfate d'argent qui se forme étant difficilement soluble, il peut en résulter une cause d'erreur.

L'auteur propose la méthode suivante : on prend 0gr.20 de phloroglucine et un poids égal de vanilline, qu'on fait dissoudre dans 100 gr. d'éther ; on prélève 15 à 20 gouttes de la solution ainsi obtenue, qu'on laisse évaporer dans une capsule de porcelaine ; d'autre part, à l'aide d'un fil de platine, on brûle une petite parcelle du pyramidon à essayer, et l'on fait agir les gaz de la combustion sur le résidu contenu dans la capsule ; si le pyramidon contenait des chlorures, il se produit un anneau rouge ;

il se forme une tache rouge si les chlorures sont en proportion assez considérable.

On peut encore recourir au procédé de Kastle et Beatty, qui consiste à mêler dans un tube 0 gr. 10 du pyramidon à essayer, 0 gr. 20 de nitrate d'argent et 0 gr. 20 de nitrate de cuivre exempt de chlorure ; on chauffe au rouge sombre ; après refroidissement, on verse sur le résidu 3 à 4 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  dilué, et l'on ajoute quelques morceaux de zinc ; au bout de 5 minutes, l'argent est réduit ; on acidifie par  $\text{AzO}^3\text{H}$  pur, et l'on ajoute du nitrate d'argent ; un trouble ou un précipité indique la présence d'un chlorure.

Pour rechercher l'antipyrine dans le pyramidon, l'auteur conseille de prendre 0 gr. 10 de l'échantillon à essayer, qu'on dissout dans une capsule de porcelaine à fond plat à l'aide de 8 à 10 gr. d'une solution alcoolique de p. diméthylamidobenzaldéhyde à 1 p. 100 (100 gr. de cette solution doivent être additionnés de 5 gr. d'HCl à 25 p. 100) ; on évapore à siccité au bain-marie ; la présence de l'antipyrine se traduit par une tache ou un anneau rouge.

A. B.

---

**Analyse élémentaire.** — M. A. KURTENACKER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 548). — L'auteur s'est proposé de rechercher comment les oxydes métalliques autres que l'oxyde de cuivre se comportent comme oxydants dans l'analyse élémentaire.

L'oxyde ferrique donne des résultats exacts dans l'oxygène pur pour des substances faciles à brûler, comme le saccharose, même en brûlant rapidement. Par contre, pour les corps difficiles à brûler, comme l'acide salicylique, il faut beaucoup plus de précautions qu'avec l'oxyde de cuivre. On ne peut pas faire de combustions dans un courant d'air avec l'oxyde ferrique.

L'oxyde de manganèse préparé au moyen du carbonate peut être employé avec succès ; les substances organiques sont brûlées rapidement à une température relativement basse ; cet oxyde a le défaut de retenir énergiquement du nitrate, qui se décompose pendant la combustion et qui peut donner des résultats inexacts ; de ce fait, l'oxyde de manganèse est inutilisable pour l'analyse des substances azotées. L'oxyde préparé avec le bioxyde naturel est impropre à l'analyse élémentaire.

L'oxyde de cobalt permet de conduire les combustions facilement et sûrement ; il donne des résultats exacts.

L'oxyde de nickel est également propre à servir d'oxydant dans les analyses élémentaires, mais son usage offre certains inconvénients ; l'oxyde est réduit à l'état métallique par les gaz organiques et son volume diminue ; à la réoxydation, il perd partiellement sa porosité primitive, et le produit devient inutilisable après quelques opérations. On peut cependant, avec certaines

précautions, utiliser l'oxyde de nickel, mais il reste toujours inférieur à l'oxyde de cobalt.

L'acide tungstique ne peut être employé.

L'acide molybdique donne des résultats incertains.

L'auteur a également recherché la possibilité d'utiliser certains métaux comme moyens de réduction des oxydes de l'azote qui se forment dans la combustion des substances azotées.

Le nickel peut très bien convenir dans ce but, surtout si l'on emploie, pour la réoxydation des petites quantités de  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  qui ont pu être réduites, une nacelle remplie d'oxyde de cobalt derrière la nacelle au nickel.

Pendant le passage de l'oxygène à la fin de la combustion, il faut cesser de chauffer sous le nickel, afin de ne pas dénaturer le métal par suite des phénomènes déjà signalés à propos de l'emploi de l'oxyde.

Le cobalt a été préparé par réduction de l'oxyde dans un courant d'hydrogène ; il forme ainsi des grains poreux gris-clair. On ne peut pas l'employer pour la réduction des oxydes de l'azote, sous peine d'avoir des erreurs dans les résultats du carbone et de l'hydrogène.

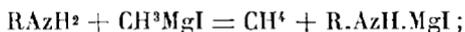
E. S.

**Dosage de l'eau au moyen de composés organiques magnésiens.** — M. TH. ZEREWITINOFF (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 680). — Cette méthode repose sur une réaction indiquée en 1901 par Grignard et Tissier (1) ; les combinaisons organiques magnésiennes du type  $\text{RMgX}$  réagissent énergiquement avec les combinaisons hydroxylées ; l'hydrogène combiné à l'oxygène s'allie au radical R, et il se forme un carbure d'hydrogène  $\text{RH}$ . En 1902, L.-A. Tschugajeff a proposé d'utiliser le méthyl iodure de magnésium  $\text{CH}^3\text{MgI}$  comme réactif des groupes hydroxyles.

Cette méthode, appliquée à de nombreux corps (alcools, phénols, acides, oximes, sucres, flavones, alcaloïdes), a toujours montré que la réaction est quantitative. Du volume de méthane formé on peut déduire le nombre de groupes hydroxyles dans la molécule de la substance étudiée. Les combinaisons sulfohydriques (mercaptan, thiophénols) réagissent aussi quantitativement :

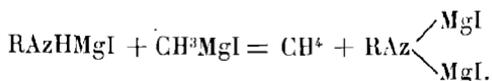


Les combinaisons qui contiennent des groupes  $\text{AzH}^2$  ou  $\text{AzH}$  réagissent également ; il y a deux réactions : à la température ordinaire :

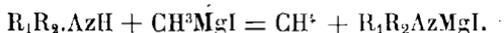


(1) *Comptes rendus*, 132, p 835.

à chaud :

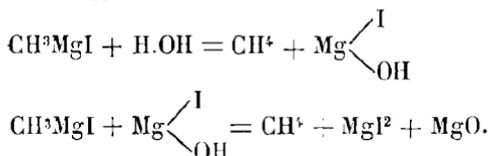


Les amines secondaires et les imides acides réagissent aussi bien à la température ordinaire qu'à chaud :



Pour opérer la libération du méthane, il faut que la substance, parfaitement desséchée, soit mise en solution dans un solvant quelconque, mais inactif vis-à-vis du méthyl iodure de magnésium ; les corps suivants peuvent être utilisés : éther amylique, pyridine, xylol, mésityle et anisol. La mise en solution est une condition absolue pour que la réaction puisse avoir lieu ; dans le cas contraire, le méthyl iodure de magnésium est absolument passif. Ce fait important permet de doser l'eau par la nouvelle méthode non seulement dans les substances qui ne contiennent pas d'hydrogène actif, mais aussi dans les autres, pourvu qu'on opère avec un solvant qui absorbe l'eau tout en laissant la substance intacte.

Le meilleur solvant est la pyridine anhydre. La réaction pour l'eau est la suivante :



Le réactif est préparé en solution dans l'éther isoamylique. On fait bouillir cet éther au réfrigérant à reflux avec du sodium pour éliminer l'eau et l'alcool amylique, puis on redistille sur du sodium. 6 gr. de rognures ou de ruban de magnésium sont placés dans 100 cc. d'éther amylique sec avec 35 gr. 5 d'iode de méthyle redistillé et desséché sur le chlorure de calcium ; on ajoute quelques cristaux d'iode, et l'on place sous un réfrigérant à reflux fermé par un tube à  $\text{CaCl}^2$ . La réaction commence à la température ordinaire ; on chauffe pendant deux heures au bain-marie bouillant, d'abord avec le réfrigérant ascendant, puis au réfrigérant descendant pour chasser l'iodure de méthyle qui n'a pas réagi, ce dernier corps pouvant fausser les résultats des analyses ; il faut même, pour finir, chauffer directement sur la flamme jusqu'à commencement d'ébullition. Le réactif doit être conservé en fioles bouchées à la paraffine ; on peut le garder pendant environ un mois.

La pyridine anhydre est obtenue en la desséchant d'abord pendant plusieurs jours sur de la baryte, puis redistillant également sur de la baryte. On conserve, toujours sur de l'oxyde de

baryum, en flacons bouchés au caoutchouc. La pyridine bien sèche ne doit pas réagir avec le méthyl iodure de magnésium.

Pour les dosages, on opère au moyen d'un volumétre à mercure ; le laboratoire permet évidemment de ne mélanger le réactif à la prise d'essai que lorsqu'on a pris toutes les précautions ordinaires pour le mesurage du volume de gaz.

Des essais pratiques ont été faits sur des charbons et sur de l'amidon, substances dans lesquelles le dosage de l'humidité offre des difficultés.

Pour le charbon, on opère sur 0gr.1 à 0gr.5, qu'on mouille avec 15 cc. de pyridine ; on laisse en contact pendant 15 à 20 minutes pour que l'absorption de l'eau soit complète ; on introduit dans l'appendice *ad hoc* 5 cc. de méthyl iodure ; on place au bain d'eau pour avoir une température bien fixe ; on rétablit la pression atmosphérique détruite par suite d'une légère absorption d'oxygène par le réactif, et enfin on fait agir avec les précautions habituelles à ce genre d'opérations. Il faut faire la lecture du volume de gaz lorsqu'on a atteint la contraction maximum, qui résulte de la remise à la température ordinaire du gaz obtenu ; il y a ensuite une nouvelle dilatation.

Pour l'amidon, on opère dans les mêmes conditions. E. S.

**Dosage de l'aldéhyde formique.** — M. HERMANN (*Journal suisse de pharmacie*, 1911, p. 166). — L'auteur décrit un procédé nouveau et original pour le dosage de l'aldéhyde formique dans les solutions industrielles de formol. On pèse exactement 4 gr. ou 4 gr. 5 de la solution à examiner, qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer de 150 à 200 cc., bouchée à l'émeri ; on ajoute à la solution 3 gr. de chlorure d'ammonium pur et finement pulvérisé, et l'on fait couler aussi vite que possible, avec une burette, 25 cc. d'une solution de soude 2N, et l'on bouche la fiole. Sous l'influence de la chaleur, il se forme de l'hexaméthylène-tétramine ; on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante ; on ajoute 50 cc. d'eau, 4 gouttes d'une solution de méthylorange à 1 p. 100, et l'on titre avec  $\text{SO}^*\text{H}^2$  normal.

La différence entre le volume de soude titrée employée et le volume de  $\text{SO}^*\text{H}^2$  utilisé donne le nombre de cc. qui ont été nécessaires pour la formation de l'hexaméthylène-tétramine. On multiplie ce nombre par 0,06, et l'on obtient en gr. la quantité d'aldéhyde formique qui existait dans la solution primitive. Par la détermination du poids spécifique de la solution de formol on peut passer du pourcentage en poids au pourcentage en volume. Le titrage volumétrique des solutions industrielles de formol exige toujours une correction due à l'acidité primitive de la liqueur.

On peut expliquer la réaction par l'équation suivante :



N. B.

**Nouvelle méthode pour la recherche du mouillage du lait** (*Bulletin de la Société chimique de Belgique* de mars 1911).

— M. Ledent a essayé le procédé proposé en 1909 par M. Cornalba, de Lodi, pour la recherche du mouillage du lait (1) ; il rappelle que ce dernier a constaté, après de nombreux essais portant sur des laits provenant de vaches isolées ou de troupeaux entiers, que les éléments solubles du lait se maintiennent dans une proportion constante, alors que les éléments non dissous (beurre et caséine) présentent des oscillations assez considérables. Il soustrait donc du poids du résidu sec du lait la somme du beurre et de la caséine, et la différence, qui représente l'ensemble des éléments dissous, est un nombre qui, d'un lait à un autre, ne varie que dans de faibles limites ; la moyenne de cette constante est de 6,15.

Pour déterminer le mouillage d'un lait, M. Cornalba opère de la manière suivante : il prend 3 ou 4 gr. de lait, qu'il fait dessécher au bain-marie dans une capsule de porcelaine de 7 à 8 centim. de diamètre ; il active la dessiccation à l'étuve jusqu'à poids constant. Cette dessiccation exige environ 4 heures.

D'autre part, il prend 20 cc. de lait, qu'il additionne de 80 cc. d'eau et de 1 cc. d'acide acétique à 10 p. 100 ; au bout de quelques heures, il filtre ; il lave le précipité avec 100 ou 150 cc. d'eau ; il dessèche le filtre et son contenu dans l'étuve de Gay-Lussac jusqu'à poids constant. Le poids net de ce précipité représente le poids de la caséine et de la matière grasse ; on en détermine le pourcentage par le calcul ; on retranche ce poids de celui du résidu total obtenu précédemment, et la différence représente le poids des éléments dissous (lactose, albumine, sels).

L'abaissement de la constante est une preuve de mouillage ; un mouillage de 5 p. 100 abaisse cette constante à 5,84 ; de 10 p. 100 à 5,23, de 20 p. 100 à 4,93.

M. Ledent et d'autres chimistes ont fait des essais qui leur ont permis de constater que ce procédé donne de bons résultats.

---

**Titrage du protoxyde de fer dans les silicates.** —

M. M. DIETRICH (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, 1911, p. 990). — On ne parvient pas toujours à désagréger complètement les silicates en les traitant dans un creuset par les acides fluorhydrique et sulfurique. La désagrégation est complète si l'on a soin de mélanger au silicate un peu de quartz pas trop finement pulvérisé. Le mélange, mécaniquement divisé, devient plus facilement attaquant par les acides.

A. B.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 139.

## BIBLIOGRAPHIE

**Traité de chimie générale**, par W. NERNST. Traduit sur la 6<sup>e</sup> édition allemande, par A. CORVISO 2<sup>e</sup> partie : *Transformation de la matière et de l'énergie*. — 1 vol. de 420 pages. (A. Hermann et fils, éditeurs, à Paris). Prix 10 fr. — Nous avons donné, dans les *Annales de chimie analytiques* de mai 1911, (p. 200), l'analyse de l'ouvrage de Nernst, qui a eu en Allemagne un grand succès. Nous signalons aujourd'hui avec plaisir la publication de la deuxième partie de cet important traité, convaincu qu'elle sera lue avec intérêt par nos lecteurs.

**Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels**, par POST et NEUMANN. — 2<sup>e</sup> édition française, d'après la 3<sup>e</sup> édition allemande. Traduit par CHENU et PELLET. — T. III, 1<sup>er</sup> fascicule. 1 vol. de 468 pages. (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 15 fr. — Il n'est certes pas utile de faire une fois de plus l'éloge de ce traité, qui est connu de tous les analystes. L'intérêt de la nouvelle édition consiste dans la mise au point des divers sujets par des spécialistes autorisés. Le fascicule actuel contient les matières suivantes : les engrais commerciaux, les amendements et fumiers, par le Dr Wagner (Darmstadt) ; l'air, par le Dr Nussbaum (Hanovre) ; les huiles essentielles, par le Dr Helle (Charlottenbourg) ; le cuir et les matières tannantes, par le Dr Max Philip (Stuttgart) ; la colle, le tabac, par le Dr Kissling (Brême) ; le caoutchouc et la gutta-percha, par Ed. Herbot (Vienne), et, enfin, les matières explosives et les allumettes, par le Dr Kast (Berlin).

**L'évolution de l'électrochimie**, par W. OSTWALD, professeur à l'Université de Leipzig, traduit par E. PHILIPPI, licencié ès sciences (Félix Alcan, libraire, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). Prix : 3 fr.50. — Dans ce volume, qui fait partie de la *Nouvelle collection scientifique* publiée sous la direction de M. Emile Borel, l'auteur commence par insister sur l'intérêt que présente l'histoire des sciences comme instrument de recherche. La première observation qu'on possède sur un phénomène électrochimique est due, selon lui, à Priestley. Après avoir exposé les travaux de Galvani, de Volta, de Ritter, qu'il considère comme le fondateur de l'électrochimie scientifique, de Davy, de Berzélius, de Faraday, de Daniell, il arrive à Hittorf, qui a déterminé les vitesses de transport des ions, et à Kohlrausch, qui a établi la loi du déplacement indépendant des ions. Il rappelle ensuite les recherches de William Thomson, de Favre, de Raoult, de Willard Gibbs et de Helmholtz sur la force électromotrice des piles ; ces deux derniers savants sont parvenus, indépendamment l'un de l'autre, à une formule qui permet de la calculer dans tous les cas. Un chapitre est consacré aux commencements de l'électrochimie technique, un autre, intitulé *Van't Hoff et Arrhenius*, à l'exposé de quelques lois fondamentales de la chimie physique. Dans celui qui a pour titre : *Les ionistes*, et où il est question de travaux de Nernst et de l'auteur lui-même, celui-ci insiste sur ce fait que la chimie physique a permis de relier ensemble les phénomènes de l'électrochimie. Il traite ensuite de l'industrie électrochimique moderne et enfin de l'électron et de la conduction électrique par les gaz.

**Le lait, son analyse, son utilisation**, par A. MONVOISIN, chef des travaux de physique et de chimie à l'École nationale vétérinaire d'Alfort, 1 vol. de 286 pages (Asselin et Houzeau, éditeurs, place de l'École-de-Médecine, Paris). Prix : 5 fr. — Dans ce volume, l'auteur étudie le lait aux points de vue *physique, chimique, biologique et industriel*.

La première partie de l'ouvrage débute par la description des propriétés chimiques des constituants.

Le chapitre suivant, le plus étendu, est consacré à la description des méthodes analytiques qui sont employées dans l'étude du lait et qui donnent les meilleurs résultats. On passe ainsi en revue les méthodes physiques, chimiques, puis bactériologiques.

Les variations de composition du lait dans les différentes conditions physiologiques, les modifications microbiennes éprouvées par le lait après la traite, les falsifications du lait terminent la première partie du volume.

L'utilisation industrielle du lait, à l'exclusion de la fabrication du beurre et des différents fromages, occupe la deuxième partie.

Les procédés de conservation du lait sont minutieusement étudiés. C'est d'abord la conservation physique (froid, rayons ultra-violet, pasteurisation et stérilisation).

Vient ensuite la conservation chimique par l'eau oxygénée, le formol, l'acide salicylique, le bicarbonate de sodium, les borates.

Le dernier chapitre comprend l'étude des laits modifiés par des traitements spéciaux (laits condensés, sucrés ou non sucrés, laits desséchés, laits maternisés, laits fermentés, laits médicamenteux).

Les méthodes officielles d'analyse sont reproduites en annexe à la fin du volume.

Comme le rappelle M. le professeur Adam dans la préface qu'il a écrite pour ce livre, cet exposé, éclairé à la lumière des plus récentes acquisitions de la science, intéresse les hygiénistes aussi bien que les industriels.

---

**Les matières celluloseuses**, par F. BELTZER et J. PERSOZ. 1 vol. de 454 pages, faisant partie de la collection des Manuels pratiques publiés sous la direction de MM. Bordas et Roux (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères). Prix : 7 fr. 50. — Ce volume est divisé en deux parties; dans la première, M. Beltzer, étudie les différentes matières celluloseuses. Ainsi qu'il le fait remarquer dans sa préface, bien que le développement des industries de la cellulose ait été considérable pendant ces dix dernières années, les connaissances chimiques relatives à ces matières sont encore très incertaines et reposent le plus souvent sur des bases empiriques.

Pour faire ces études sur la cellulose, il a fallu choisir empiriquement un type de cellulose pure, ou plus exactement un type de cellulose naturelle purifiée, que l'auteur désigne sous le nom de cellulose normale pure, auquel on puisse rapporter les autres celluloses par comparaison, en adoptant diverses réactions permettant de les identifier.

Cet étalon cellulosique est obtenu en purifiant le coton d'Amérique (particulièrement le coton Louisiane mûr) par des lessivages et des chlorages effectués avec ménagement, et toujours exactement dans les mêmes conditions.

Cet étalon, défini par des constantes physiques, par sa composition centésimale et par des réactions précises, permet de comparer entre elles les celluloses diverses.

Cet étalon cellulosique possède une composition centésimale qui correspond à la formule  $C^5H^{10}O^5$ , mais il est vraisemblable que les diverses celluloses sont des polymères du composé ci-dessus, polymères dont on ne connaît pas le degré de polymérisation.

Après avoir décrit et étudié la cellulose normale pure, M. Beltzer étudie les celluloses simples : coton et ses dérivés, puis les celluloses composées : lignocelluloses (jute, bois, paille), les pectocelluloses (lin, chanvre), les adipocelluloses (liège).

La seconde partie du volume, due à M. Persoz, est consacrée à l'étude des pâtes à papiers et des papiers. M. Persoz s'est proposé, laissant de côté les considérations théoriques, de donner aux lecteurs des notions pratiques sur l'examen et l'essai des matières premières et des produits fabriqués. Etant donné la grande compétence de l'auteur dans ces questions, les chimistes trouveront dans ce volume de très utiles renseignements.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Renseignements et documents pour l'interprétation des résultats des analyses de farines et de pain**  
(*Annales des falsifications* d'octobre 1911).

### FARINES.

*Humidité.* — Les farines titrent en été de 12 à 14,5 p. 100 d'humidité, en hiver de 14 à 16 p. 100, pour de bonnes farines et dans les années où les conditions climatiques ont été normales.

Il est en tout cas exceptionnel de la voir s'élever à 17 p. 100 ; jamais elle ne dépasse 18 p. 100.

*Gluten sec.* — La teneur en gluten des farines varie avec la nature des blés, avec les années, suivant les procédés culturaux et suivant le taux d'extraction des farines.

On entend par *taux d'extraction* la quantité de farine obtenue par la mouture de 100 kilogr. de blé, et par *taux de blutage* la quantité de déchets ou issues laissés par la mouture de 100 kilogr. de blé.

C'est entre 6,5 et 9 p. 100 généralement qu'oscille le pourcentage en gluten des farines de blés tendres ; les farines de blés durs titrent de 9 à 13 p. 100.

L'expérience a montré que, pour les farines indigènes de blés tendres, la richesse en gluten ne doit pas être inférieure à 7,5 p. 100 pour une farine de bonne qualité marchande.

Le gluten doit être d'un blanc légèrement jaunâtre, d'aspect nacré, élastique, s'étirant bien et revenant sur lui-même à la façon du caoutchouc.

*Matières grasses.* — Les farines de boulangerie de bonne qualité renferment de 0,80 à 1,10 p. 100 de matières grasses.

Plus le taux d'extraction s'élève, plus aussi s'élève celui des matières grasses.

*Acidité.* — L'acidité des bonnes farines de boulangerie est généralement comprise entre 0,015 et 0,040 p. 100. Au-dessus de 0,050 p. 100, les farines sont susceptibles d'être refusées à cause des inconvénients qu'elles présentent à la panification.

L'acidité des farines est d'autant plus forte que le taux d'extraction est plus élevé.

*Cendres.* — Les farines destinées à la panification ont une teneur en cendres comprise entre 0,28 et 0,60 p. 100.

Plus le taux d'extraction s'élève, plus les cendres vont en augmentant, pour atteindre quelquefois près de 1,5 p. 100 dans les farines très bises.

Les blés mal nettoyés avant la mouture fournissent une farine dont les cendres sont toujours plus élevées.

Au-dessus de 1 p. 100, il est indispensable de procéder à l'analyse qualitative des cendres, afin de voir quels sont les produits d'origine minérale qui ont pu être introduits frauduleusement, en se rappelant que les cendres de blé sont solubles dans l'eau.

*Caractères chimiques des farines inférieures altérées et falsifiées.* — Les farines bises, inférieures, queues de mouture, etc., renferment toujours plus de gluten, de matières grasses, d'acidité et de cendres que les farines blanches dites *premières* ou *supérieures*.

Le gluten est différent de ce qu'il est dans ces dernières : il présente une teinte foncée et une odeur caractéristique ; il se soude moins facilement, présente souvent un aspect vermiculé spécial et colle aux doigts ; plus la farine est basse, plus ce défaut s'accroît ; il arrive même que, dans certaines farines troisièmes, il est impossible de le recueillir par malaxation. Il ne faut pas confondre les farines inférieures avec les farines altérées ou en voie d'altération, qui ont certains de ces caractères communs.

Dans ces dernières, le gluten mousse considérablement et présente fréquemment une odeur nette de moisi.

La matière grasse diminue et s'abaisse souvent jusqu'à 0,40 p. 100, tandis que l'acidité s'élève, au contraire, très fortement, pour atteindre 0,080 et souvent même dépasser 0,100 et 0,150 p. 100.

Les propriétés organoleptiques se modifient singulièrement : les vieilles farines blanchissent ; elles sentent le moisi, la poussière. Leur saveur est rance, âcre et piquante ; elles sont *pelottées* et s'échappent entre les doigts, à la façon du sable, quand on les comprime dans la main.

Les farines falsifiées par du seigle donnent un pâton *savonneux* à la malaxation. Le gluten est difficile à rassembler si la proportion de seigle n'est pas très forte ; il n'est plus possible de le recueillir si la quantité en est élevée.

L'addition de farine de riz ou de maïs, en faible proportion, ne donne pas d'allure spéciale au pâton ; cependant, si la proportion maxima employée par les fraudeurs est atteinte (8 à 40 p. 100), et surtout si la farine de riz est grossièrement blutée, on peut percevoir, pendant la malaxation du pâton sous l'eau, une sensation analogue à celle que produirait le toucher du sable.

*Caractères microscopiques.* — Une farine *industriellement pure* peut contenir :

Une petite proportion (3 p. 100 au plus) de farine de fèves ;

Une quantité de seigle qui ne dépassera pas 4 à 5 p. 100, mais *seulement* s'il s'agit de la mouture de certains blés étrangers, blés des Indes et de la Turquie d'Asie notamment, qui renferment presque toujours du seigle que les engins de nettoyage même perfectionnés ne peuvent éliminer.

On conclura donc à la fraude chaque fois que ces limites extrêmes seront dépassées.

On conclura également à la fraude lorsqu'on rencontrera de la farine de riz ou de maïs, même en très faible proportion.

Il est indispensable de rappeler qu'il est de la plus élémentaire prudence de ne conclure à la présence du riz ou du maïs que lorsqu'on retrouve les *grauaux caractéristiques*, qu'on ne confondra pas avec les fragments de gluten qui se rencontrent souvent, dans les vieilles farines principalement.

Il ne faut pas oublier que ces deux amidons ne sont pas les seuls qui offrent des globules anguleux ou polyédriques : les farines de froment les plus pures en contiennent toujours de petites quantités à l'état isolé.

Avec de l'habitude, et en opérant par comparaison avec des mélanges types, on arrive assez facilement à fixer le pourcentage des farines de riz, de maïs et de seigle employées à la fraude.

Le présence de moisissures et d'acariens dénote une farine de mauvaise conservation.

#### PAIN

En général, la mie du pain blanc de qualité supérieure renferme *au maximum* 46 p. 100 d'eau. Cette teneur extrême ne peut guère être dépassée ; les pains qui paraissent le plus cuits sont souvent ceux dont la mie contient le plus d'eau.

C'est entre 44 et 46 p. 100 que se trouve la teneur courante en humidité de la mie, soit en moyenne 45 p. 100.

A titre d'exemple, le pain des hôpitaux donne 44 à 45 p. 100 ; celui de soldat, 46 à 47 p. 100 d'humidité.

---

**Fausse conserves de sardines.** — Au moment où les sardines étaient devenues très rares sur la côte occidentale de la France, on les a remplacées par deux autres poissons de qualité et de prix inférieurs pour la fabrication des conserves : le *sprat* et le *chinchard*. La sardine et le sprat appartiennent tous deux à l'ordre des clupéidés ; la sardine (*Alosa sardina*) appartient au genre alose, tandis que le sprat (*Clupea sprattus*) appartient au genre melette. Quant au chinchard (*Caranx trachurus*), il est rangé dans l'ordre des scombridés avec le maquereau, le thon, etc.

La fraude à l'aide du sprat est plus difficile à reconnaître que celle avec le chinchard. La tête du sprat diffère de celle de la sardine, mais, dans les conserves, la tête est enlevée ; c'est donc un moyen qui échappe pour découvrir la substitution ; il faut en conséquence recourir à d'autres caractères qu'indique M. Lamy dans les *Annales des falsifications*.

Chez la sardine, après que les écailles ont été enlevées par le lavage et la cuisson, la peau est lisse et bleuâtre sur le dos; chez le sprat, la peau, qui n'a jamais eu d'écailles, est finement réticulée; le dos est d'une couleur gris-brun; la partie grise est moins large chez le sprat que la partie bleue chez la sardine. Enfin les écailles de la carène ventrale de la sardine sont peu saillantes et contenues dans une sorte de gouttière qui les dissimule, tandis que, chez le sprat, les mêmes écailles sont saillantes et se dressent comme des épines si l'on passe le doigt sous le ventre en remontant de la queue à la tête.

La qualité du chinchard est inférieure à celle du sprat; on le reconnaît très facilement; il est de couleur grisâtre et porte deux énormes dorsales qui occupent presque toute la longueur du dos, alors que la sardine et le sprat n'en ont qu'une placée vers le milieu du dos. En avant de la première dorsale du chinchard se trouve une épine acérée; enfin ce poisson porte une ligne latérale formée de scutelles pointues qui permettent de l'identifier facilement.

---

**Arrêté agréant le Laboratoire municipal de Paris pour l'analyse des échantillons prélevés en vue de la répression des fraudes.** — Par arrêté du 26 décembre 1911 publié au *Journal officiel* du 4 janvier 1912, le Laboratoire municipal de Paris a été admis à procéder à l'analyse des échantillons prélevés en vue de la répression des fraudes dans le ressort de la préfecture de police.

---

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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<sup>e</sup>.

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

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

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

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

---

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Etude sur les vins blancs ordinaires d'Andalousie,

PAR M. CHARLES BLAREZ.

Les vins blancs ordinaires de l'Andalousie, et plus particulièrement ceux de la province de Huelva, ont été pendant longtemps importés en France, surtout pendant la période où sévit le phylloxéra ; puis, les droits de douane élevés arrêtaient l'entrée de ces vins. L'année 1910 ayant été déficitaire en France, on a vu réapparaître sur nos marchés des vins blancs andalous. C'est pourquoi, à la fin de 1910 et au commencement de 1911, j'ai été appelé à analyser un grand nombre de vins exotiques, au nombre desquels je puis citer 6 vins de Huelva et 4 vins de Séville des récoltes 1909 et 1910.

Voici les résultats de ces analyses, dans lesquelles ne figurent que les éléments constitutifs les plus importants (p. 42) :

Je dois déclarer que les analyses de tous ces vins m'ont laissé très perplexe et que mes conclusions étaient en général défavorables ou tout au moins remplies de réserves les plus expresses (question de plâtrage à part).

En effet, sur les 10 échantillons analysés, 4 se présentaient avec des rapports alcool : extrait supérieurs à 6,5, et 9 comme des vins mouillés.

Mais, pouvait-on affirmer que ces 9 vins étaient fraudés ? C'était une question angoissante pour un expert ayant à cœur de ne formuler des conclusions que d'après sa conscience. C'est précisément pour me documenter sur cette question que je me suis rendu en Andalousie, au moment des vendanges de 1911 ; j'ai parcouru les régions vinicoles des provinces de Huelva, de Séville et de Cadix, et j'ai prélevé des échantillons de moûts que j'ai fait fermenter dans des bouteilles, à l'abri de toute intervention étrangère possible. Ces moûts ont été recueillis, pour la plupart, au déversoir des fouloirs, quelques-uns, en faisant écraser devant moi des raisins.

Ces moûts ayant fermenté, j'ai obtenu des vins que j'ai pu analyser comme produits absolument authentiques. Enfin, l'occasion m'a été donnée de pouvoir analyser comparativement l'ensemble de la production d'un vignoble de Manzanilla, pour lequel j'avais prélevé, au début des vendanges, des échantillons de moûts. Du reste, je dois faire remarquer que tous mes échantillons ont été

FÉVRIER 1912.

	VINS DE HUELVA					VINS DE SÉVILLE			
	1909	1909	1909	1910	1910	1909	1909	1910	1910
Densité à + 15°.....	993,1	991,3	993,7	994,5	994,8	993,4	991,0	992,0	991,2
Titre alcoolique.....	42°0	42°5	43°45	42°0	43°2	42°4	41°6	42°0	42°3
Alcool pur par litre.....	96,0	100,0	107,60	96,0	98,4	98,4	92,8	96,0	98,4
Acidité fixe en SO <sup>4</sup> H.....	2,40	2,00	2,84	2,40	2,54	2,15	1,96	1,56	1,66
— volatile.....	0,60	0,80	0,78	0,70	0,60	0,75	0,58	0,49	0,58
— totale.....	3,00	2,80	3,62	3,10	3,14	2,90	2,54	2,05	2,24
Extrait sec à 100°.....	15,60	13,40	18,60	18,40	20,55	17,35	15,70	15,40	15,10
Extrait réduit.....	12,75	13,05	15,40	14,30	16,15	15,20	14,90	15,40	15,00
Sucres réducteurs.....	1,40	traces	1,50	1,10	1,90	2,20	1,60	traces	1,10
Sulfate de potasse.....	3,45	1,35	3,45	4,60	4,50	4,65	1,20	0,80	0,60
Somme acidité fixe + alcool	11,40	14,50	16,29	14,40	14,84	14,45	13,56	13,56	13,96
Rapport alcool: extrait....	7,5	7,7	7,0	6,7	6,4	6,4	6,2	6,24	6,1
Rapport Roos.....	1,9	1,87	2,14	2,3	2,3	2,3	2,18	2,15	2,28

prélevés tout au début des vendanges ; malgré cela, j'ai constaté une grande faiblesse dans l'acidité de ces moûts, et il m'a été affirmé qu'au fur et à mesure que les vendanges se poursuivaient, l'acidité allait en diminuant, et que c'était pour cette raison que, dans beaucoup de vignobles, on était obligé de plâtrer, souvent fortement, pour éviter les fermentations vicieuses.

Je donne, dans les deux tableaux qui suivent (p. 44 et 45) : 1<sup>o</sup> les indications relatives à l'origine des 15 échantillons que j'ai prélevés, et que je classe par numéros de 1 à 15 ; 2<sup>o</sup> les résultats analytiques des vins obtenus par moi, avec les constantes ou rapports œnologiques les plus importants. Pour chacun de ces produits, j'indique, en outre, le degré Baumé du moût producteur, ainsi que son acidité totale exprimée en SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

La seule inspection de ce deuxième tableau montre que beaucoup de ces vins, absolument naturels, ne remplissent pas les conditions requises en France et que les résultats analytiques qu'ils fournissent sont de nature à faire suspecter un certain nombre d'entre eux, soit de *suralcoolisation*, soit de *mouillage*.

Si l'on compare les résultats des 8 premières analyses consignées dans ce tableau, qui sont relatives à des vins de Séville et de Huelva, à ceux fournis par les 10 vins que j'ai indiqués plus haut (voir ci-contre), on est obligé de constater une assez grande analogie, tant pour l'acidité que pour la teneur en extrait sec réduit. Toutefois, le titre alcoolique est d'une façon générale plus élevé. Or, cela ne peut guère s'expliquer par des considérations climatiques, attendu qu'en 1911 on a, partout et également en Andalousie, eu quelques déceptions relativement à la richesse des moûts. Après mûr examen, je suis amené à admettre que les vins faits en bouteilles sont plus alcooliques que ceux faits en pièces ou en cuves avec un même moût, parce que, dans ce dernier cas, il y a des pertes d'alcool.

En effet, j'avais, au moment de mes prélèvements, déterminé avec beaucoup de soin, à l'aide d'un instrument contrôlé, le degré Baumé des moûts. Or, si l'on cherche dans les tables spéciales, indiquant les degrés alcooliques des vins obtenus par fermentation ordinaire des moûts ayant un degré Baumé donné, on obtient des chiffres plus bas que ceux que j'ai observés dans mes expériences. Voici, par exemple, ce qui est relatif aux vins portant les numéros de 1 à 8.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Degré Baumé à 15° . . . . .	11·7	12·6	11·9	11·6	12·5	12·85	11·6	12·2
Alcool calculé . . . . .	12·2	13·3	12·3	12·0	13·1	13·5	12·0	12·7
Alcool des vins faits . . . . .	12·75	14·0	13·0	12·9	13·1	14·3	12·5	13·1
Différence en plus . . . . .	0·55	0·7	0·7	0·9	0·	0·8	0·5	0·4

Numéros	Provinces	Nom des vignobles	Nature des terrains	Cépages	Vendanges
1	Séville	Olivares	Argileux	Mantua et Zérézano	plâtrées
2	Séville	Villanueva	Argileux	Garrido	non plâtrées
3	Séville	Salteros	Argileux	Garrido	plâtrées
4	Huelva	Manzanilla	Silico-argileux	Mantua et Colon	non plâtrées
5	Huelva	Bollullos del Condado	Silico-argileux	Listan	non plâtrées
6	Huelva	Bollullos del Condado	Silico-argileux	Listan et Garrido	plâtrées
7	Huelva	La Palma	variés	variés	plâtrées
8	Huelva	La Palma	Silico-argileux	Zalemo	plâtrées
9	Cadix	Xérès	Argilo-calcaire marneux	Palomino	non plâtrées
10	Cadix	Xérès	variés	Castellano	non plâtrées
11	Cadix	Xérès	siliceux	Palomino	non plâtrées
12	Cadix	Xérès	silico-argilo-calcaire	Palomino	non plâtrées
13	Cadix	Chipiona	silico-argileux	Mantua de Sila	non plâtrées
14	Cadix	Chipiona	silico-argileux	Moscatel	non plâtrées
15	Cadix	Los Palacios	siliceux	Mollar Cano	non plâtrées

DÉSIGNATION DES ÉCHANTILLONS	Vignobles de Xérès-Cadix														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Degré Baumé des mouls à 15°	41°7	42°6	41°9	41°6	42°5	42°85	41°6	42°2	42°4	42°3	41°9	42°7	42°8	46°6	43°3
Acidité totale des mouls en SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .....	2,60	2,10	3,20	2,90	2,30	2,40	2,30	4,80	2,70	2,20	2,20	3,10	2,80	4,30	3,10
Densité à 15° des vins fermentés.	993,3	992,8	996,6	990,6	991,6	998,2	992,2	993,2	991,8	999,0	990,6	991,6	994,4	1004,4	993,2
Alcool par distillation.....	42°75	44°0	43°0	42,9	43°1	44°3	42°5	43°1	43°1	42°0	45°5	43°75	43°1	46°2	44°25
Alcool anhydre par litre.....	102,0	112,0	104,0	103,2	104,8	114,4	100,0	104,8	104,8	99,0	124,0	110,0	104,8	»	114,0
Acidité fixe en SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> .....	2,05	1,96	1,86	2,64	2,35	2,94	4,96	2,45	3,72	3,82	1,76	2,64	2,35	2,54	3,15
Acidité volatile.....	0,95	0,60	0,90	0,50	1,45	0,30	0,65	0,60	0,49	1,76	0,88	1,16	1,35	1,16	0,95
Acidité totale.....	3,00	2,56	2,76	3,14	3,80	3,24	2,61	2,75	4,21	5,60	2,64	3,80	3,70	3,70	4,10
Extrait sec à 100°.....	46,2	48,25	45,80	44,25	47,50	21,30	45,80	48,75	49,0	33,03	21,65	17,75	24,50	62,60	23,0
Extrait sec réduit.....	44,8	45,70	45,80	44,25	47,50	17,85	43,60	46,75	48,8	27,40	19,65	17,75	18,90	28,30	48,70
Cendres.....	4,50	4,75	2,45	1,65	2,75	4,80	4,00	4,70	2,55	2,85	2,85	2,65	2,40	2,05	2,85
Alcalinité en CO <sup>3</sup> K.....	0,96	0,69	1,10	1,10	1,50	0,41	0,34	1,58	4,31	1,93	4,72	1,38	4,38	1,24	1,24
Sucres réducteurs.....	4,00	4,25	4,00	4,00	traces	3,25	4,10	traces	4,20	6,95	3,00	4,00	6,60	35,20	5,30
Sulfate de potasse.....	2,40	3,30	0,40	0,45	0,20	4,10	3,10	3,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	0,20
Somme acidité fixe + alcool...	45,80	45,96	44,86	45,54	45,45	47,24	44,46	45,25	46,82	»	47,26	46,39	45,45	»	47,4
Rapport alcool : extrait réduit...	6,88	7,43	6,54	7,2	5,9	5,4	7,3	6,2	5,5	»	6,3	6,2	5,5	»	6,1
Rapport Hoos ou alcool	2,29	2,23	2,10	2,05	2,6	2,7	4,9	2,45	3,0	»	2,7	2,64	2,92	»	2,83
Rapport alcool : extrait réduit	6,2	7,1	7,0	4,8	5,5	4,8	6,3	6,1	3,5	Vin	8,8	5,2	5,57	Vin	4,52
Rapport Blarez ou alcool : aci- dité fixe.....	0,215	0,190	0,190	0,26	0,232	0,254	0,212	0,217	0,335	manifié	0,158	0,242	0,238	liqueur	0,270
Rapport Halphen ou acidité fixe + 0,70 : alcool.....	Vignobles de Huelva														
Vignobles de Séville															

Soit des augmentations sensibles de 0°4 à 0°9, à part le n° 5, pour lequel il y a égalité.

D'un autre côté, j'avais eu soin de prélever à part des échantillons spéciaux des mêmes moûts, que j'avais mutés pour pouvoir y doser ultérieurement les sucres réducteurs. Malheureusement, quelques-uns de ces échantillons ont fermenté, mais, sur le nombre, j'ai pu examiner utilement les n°s 1, 3, 4, 6, 7, 8.

J'indique dans le tableau ci-dessous : 1° les quantités de sucre dosées au Fehling ; 2° les titres alcooliques des vins correspondants ; 3° les quotients des sucres divisés par les titres alcooliques :

	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Sucres réducteurs par litre . . . . .	210gr.2	221gr.8	210gr.2	236gr.0	205gr.0	223gr.0
Titre alcoolique . . . . .	12°75	13°0	12°9	14°3	12°5	13°1
Quotient-sucres : alcool . . . . .	16gr.47	17gr.0	16gr.3	16gr.50	16gr.4	17gr.0

Donc, dans les bouteilles où j'ai fait mes expériences de fermentation, il n'a fallu que 17 gr. au maximum de sucres réducteurs pour obtenir un degré d'alcool, et le plus souvent moins. Or, il est reconnu que, dans la majorité des fermentations des moûts en futailles ou en cuves, il faut généralement 18 gr. de sucres réducteurs pour obtenir un degré d'alcool. Voilà l'explication des chiffres alcooliques relativement élevés par rapport à la densité des moûts.

Cette explication se trouve confirmée par les analyses des vins de Manzanilla provenant de l'ensemble de la récolte, comparées à celles du vin élaboré par moi-même tout au début de la vendange de ce vignoble, et qui figure dans mon tableau sous le n° 4. La production totale de ce vignoble a été de 1500 hectolitres, tant en vin de goutte-mère qu'en vin de presse de qualité inférieure.

Le vin de goutte ne titrait que 12°2, soit 0°7 de moins que le n° 4 ; l'acidité fixe n'était plus que de 1gr.86, au lieu de 2gr.64 ; enfin l'extrait sec a donné 12gr.65 au lieu de 14gr.25. Tous ces résultats sont notablement déficitaires. Ils conduisent notamment à un rapport alcool : extrait de 7,7, au lieu de 7,2, qui déjà était beaucoup trop élevé.

Quant au vin de presse, il a donné : alcool 11°3 ; acidité fixe 2gr.35 ; extrait réduit 20gr.60, et rapport alcool : extrait 4°4.

Il en résulte que, si le vin de premier choix (vin de goutte) ne remplit pas les conditions pour l'entrée en France, le vin de presse (vin de qualité tout à fait inférieure), au contraire, satisfait complètement à ces conditions et que, pour arriver au rap-

port 6<sup>o</sup>o, il faudrait en quelque sorte additionner le vin de goutte de vin de presse, c'est-à-dire lui enlever des qualités qu'on s'efforce de lui maintenir.

*Résumé et conclusions.* — Comme on le voit, beaucoup de vins ordinaires d'Andalousie sont très pauvres en extrait sec et en acidité fixe, surtout ceux qui sont de premier choix et exempts de coupages avec des vins de presse. Ils donnent souvent des rapports *alcools : extrait* dépassant 7, ce qui est de nature à les faire considérer comme *suralcoolisés* ; ils présentent, en outre, des constantes et des rapports œnologiques qui ne répondent pas aux règles Roos, Blarez et Halphen, ce qui autorise à les suspecter de *mouillage*.

En conséquence, vis à-vis des vins dont j'ai donné les analyses au début de ce travail, j'estime qu'il n'est nullement nécessaire de faire intervenir des questions de fraude pour expliquer les anomalies de constitution qu'ils présentent, et que ces vins peuvent être des vins naturels.

Enfin, et pour terminer, je crois devoir appeler l'attention des experts sur les anomalies apparentes que beaucoup de vins blancs andalous peuvent présenter et les inviter à s'inspirer des documents et observations que j'apporte à leur occasion, lorsqu'ils auront des conclusions à tirer à la suite des analyses qu'ils auront faites.

---

### **Dosage de l'acide glycyrrhizique dans les glycyrrhizates d'ammoniaque commerciaux,**

PAR H. CORMIMBEUF,

Chef du Laboratoire de contrôle des Etablissements Poulenc frères.

Les travaux qui ont paru dans ces derniers temps sur le dosage de l'acide *glycyrrhizique* dans le glycyrrhizate d'ammoniaque ou dans les sucres de réglisse (1) m'engagent à faire connaître la méthode que j'emploie depuis quelques années.

Les procédés ordinairement employés pour l'analyse des glycyrrhizates d'ammoniaque ou des sucres de réglisse peuvent se résumer à deux :

1<sup>o</sup> La solution aqueuse du glycyrrhizate est précipitée par l'addition d'un acide, généralement l'acide chlorhydrique, et le

(1) De la glyzine ou glycyrrhizate d'ammoniaque, par J. Capin (*Répertoire de pharmacie*, janvier 1912, p. 8).

Analyse des sucres de réglisse, par L. et J. Gadais (*Annales de chimie analytique*, 1911, p. 418).

précipité formé, après séparation par filtration ou par décantation, est redissous dans l'ammoniaque ; la solution obtenue, évaporée à siccité à 100°, donne un résidu, qui, après pesée, indique la proportion de *glycyrrhizate d'ammoniaque* contenue dans le produit à essayer.

2° La solution aqueuse concentrée du glycyrrhizate est additionnée d'alcool fort, qui précipite les substances gommeuses ; celles-ci, après séparation par le filtre, laissent un filtratum alcoolique dans lequel on élimine comme plus haut l'acide glycyrrhizique au moyen d'un acide.

Qu'on opère par la première ou la deuxième méthode, on n'est pas à l'abri de la principale objection à faire à ces deux procédés, à savoir que l'acide glycyrrhizique n'est pas complètement insoluble dans l'eau, même lorsque celle-ci est additionnée d'une quantité d'alcool relativement considérable.

D'après mes essais sur la solubilité de l'acide glycyrrhizique dans l'eau, j'ai trouvé que celle-ci se rapproche sensiblement de 0,5p.100 à 15°, chiffre qui est bien voisin de celui donné par M. J. Capin.

Dans ces conditions, il est bien difficile, par l'emploi de ces méthodes, de compter sur des résultats concordants et exacts, car, suivant la proportion d'eau employée pour dissoudre le produit ou pour laver le précipité, on obtient des chiffres très variables et toujours bien inférieurs à la vérité.

Les méthodes décrites, d'une part, par MM. L. et J. Gadais et, d'autre part, par M. J. Capin sont des perfectionnements des deux procédés décrits ci-dessus, et, bien que ne les ayant pas essayés, je peux me permettre de dire que, réduisant l'erreur de solubilité de l'acide glycyrrhizique à son minimum, les résultats qu'ils donnent doivent être bien près de la vérité.

Le procédé que je vais décrire, et qui repose sur un principe tout à fait différent, élimine également l'erreur due à la solubilité de l'acide glycyrrhizique dans l'eau ; avant de le décrire, je crois devoir indiquer la constitution moyenne d'un bon *glycyrrhizate d'ammoniaque commercial* :

Glycyrrhizate d'ammoniaque réel . . .	de 70 à 75 p.100
Humidité . . . . .	environ 10 —
Matières gommeuses . . . . .	de 10 à 15 —
Cendres . . . . .	de 1 à 1,5 —
Insoluble organique . . . . .	environ 2 —

Tels sont les éléments qui constituent le produit commercial et dont je détermine la proportion de la manière suivante :

*Dosage de l'eau* — 2 gr. du glycyrrhizate à essayer sont desséchés à 100-105° jusqu'à poids constant ; la perte constatée représente l'eau contenue. Le pourcentage de l'eau est obtenu en multipliant par 50 le résultat.

*Dosage de l'insoluble organique.* — 2 gr. du produit sont dissous dans 50 cc. d'eau chaude ; après dissolution, on filtre sur un filtre équilibré ou taré ; on lave le filtre avec 50 cc. d'eau chaude ; après dessiccation du filtre et de son contenu, on le pèse ; l'augmentation de poids donne l'*insoluble total* (1) dans l'eau. Pour obtenir l'*insoluble organique*, on calcine le filtre et son contenu : le poids des cendres obtenu est diminué du poids de l'insoluble total, et l'on a ainsi l'*insoluble organique*.

*Cendres.*— 2 gr. du glycyrrhizate sont incinérés au moufle dans une capsule de platine jusqu'à obtention d'une cendre blanc-grisâtre de teinte-uniforme.

*Dosage du glycyrrhizate d'ammoniaque.*— Le filtratum provenant du dosage de l'insoluble est additionné de 5 cc. d'acide sulfurique normal ; on laisse l'acide glycyrrhizique se précipiter pendant 12 heures environ ; au bout de ce temps, on décante le liquide limpide sur un filtre ; l'acide glycyrrhizique, dont une partie adhère au fond du vase, est lavé à plusieurs reprises, autant que possible par décantation et en employant peu d'eau à chaque fois ; le lavage est continué jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus de réaction acide ; on dissout dans l'ammoniaque l'acide glycyrrhizique qui a pu être recueilli sur le filtre, ainsi que celui qui est resté dans le vase ayant servi à la précipitation ; on obtient ainsi une solution A, qui contient la majeure partie de l'acide glycyrrhizique.

Le filtratum contenant les eaux mères dans lesquelles s'est produite la précipitation de l'acide glycyrrhizique et les eaux ayant servi au lavage de celui-ci sont évaporées presque à siccité ; l'acide glycyrrhizique se dépose sous forme d'une masse visqueuse noire ; au moyen d'une spatule, on malaxe celle-ci à trois reprises dans 10, 10 et 5 cc. d'eau ; on filtre sur un petit filtre ces eaux de lavage ; l'acide glycyrrhizique ainsi obtenu est redissous dans l'ammoniaque ; on obtient ainsi une solution a, qu'on réunit à la solution A ; on évapore le mélange de ces deux solutions jusqu'à siccité et jusqu'à ce que le poids reste constant à 100° ; ce poids

(1) L'insoluble total est constitué par un peu de sels minéraux et par une substance résinoïde qui se rapproche de l'acide glycyrrhizique par sa propriété d'être soluble dans l'ammoniaque, mais qui en diffère en ce que le composé ammoniacal perd facilement son ammoniaque à une température relativement peu élevée.

représente la proportion de glycyrrhizate d'ammoniaque *réel* contenu dans l'échantillon à analyser.

*Dosage des matières gommeuses.* — Le filtratum contenant les eaux de lavage de l'acide glycyrrhizique séparé par évaporation est additionné d'ammoniaque en excès; on l'évapore à siccité, et on le chauffe vers 100° jusqu'à ce que le poids reste constant; le poids P ainsi obtenu représente le poids des *matières gommeuses*, plus le *sulfate d'ammoniaque* qui a pris naissance tant par l'addition d'acide sulfurique normal à la solution de glycyrrhizate d'ammoniaque, que par celle d'ammoniaque aux eaux-mères de celui-ci. Or, on connaît la proportion d'acide sulfurique employé, qui est de 5 cc.; ces 5 cc. donnant 0 gr. 330 de sulfate d'ammoniaque, le poids réel des matières gommeuses sera donc :  $P - 0,330 = \text{matières gommeuses}$  pour 2 gr. du produit essayé.

Si l'on a bien opéré, les *matières gommeuses* obtenues se présentent sous l'aspect d'une masse transparente jaunâtre, dont la solution aqueuse ne précipite plus que faiblement par l'addition d'un acide, ce qui indique qu'elles ne contiennent plus que des traces de glycyrrhizate d'ammoniaque. De nombreux essais ont montré que ces traces ne dépassent pas 10 milligr., soit une erreur de 0,5p.100 en moins sur le dosage du glycyrrhizate d'ammoniaque réel, erreur qui est négligeable pour un semblable dosage.

En résumé, le procédé de dosage du glycyrrhizate d'ammoniaque consiste à précipiter par une quantité connue d'acide sulfurique une solution du produit commercial, à laver le précipité sans tenir compte du volume de l'eau qui a servi à la dissolution et au lavage; on évapore ensuite celle-ci; on lave l'acide glycyrrhizique obtenu par évaporation à l'aide d'un très faible volume d'eau; enfin, le produit de l'évaporation de l'acide glycyrrhizique obtenu par précipitation, ajouté à celui obtenu par évaporation, donne la teneur totale en *glycyrrhizate d'ammoniaque réel*.

---

### **Recherche colorimétrique de l'alcool en présence de l'acétone; réactions colorées de certains groupements organiques en présence d'acides minéraux et de bichromate de potassium,**

Par M. Henri AGULON.

La coloration verte qu'on obtient par l'action de l'alcool sur le bichromate de potassium en présence d'un excès de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  (formation de sulfate chromique) est une réaction très générale. Son extrême sensibilité a permis à de nombreux auteurs, en particu-

lier à Nicloux (1), de l'employer pour le dosage de très faibles quantités d'alcool ou de glycérine ; à cet égard, elle peut rendre de très appréciables services ; mais, quoi qu'en disent certains manuels d'analyse, elle est réellement trop dénuée de spécificité pour pouvoir être employée comme réactif qualitatif de l'alcool. En effet, non seulement tous les corps présentant une fonction aldéhyde ou alcool, mais aussi les cétones, les acides, les carbures donnent avec le bichromate de potassium et  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à chaud la coloration verte. Avec une goutte de la substance à essayer, si elle est liquide, ou avec quelques cristaux (la grosseur d'une graine de chènevis), si elle est solide, 1 cc. de bichromate de potassium à 2 p. 100 et 5 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , on obtient toujours, à l'ébullition du mélange, la coloration verte lorsque la substance essayée est organique. Tous les carbures, même la paraffine, tous les acides de la série grasse, y compris les acides oxalique et acétique, le coton, l'amidon, les protéines, les corps aromatiques (benzène, xylène, toluène, acide picrique, tyrosine, etc.) sont susceptibles de donner la réaction. Avec les corps aromatiques, la coloration verte est souvent masquée par une coloration noire, brune ou rouge ; tel est le cas pour les diphénols ortho et méta, l'anthracène, l'anthraquinone. Si la coloration verte n'était pas donnée par certains composés minéraux très réducteurs, comme l'acide arsénieux, la réaction pourrait être regardée comme une réaction du carbone organique.

Ayant eu l'occasion de rechercher de l'alcool en présence de l'acétone dans des cultures microbiennes, j'ai essayé de rendre la réaction d'oxydation plus spécifique. Je suis arrivé à ce résultat en remplaçant  $\text{SO}^2\text{H}^2$  par  $\text{AzO}^3\text{H}$  ou par l'acide phosphorique ou encore par le bisulfate de potassium.

1<sup>o</sup> *Acide nitrique*. — Le réactif se prépare en dissolvant 0gr.5 de bichromate de potassium dans 100 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  pur du commerce à 36° Baumé. En présence de certains groupements organiques facilement oxydables, ce réactif donne rapidement, à froid, une coloration bleu-violet, à chaud, une coloration verte qui bleuit par refroidissement. Le réactif doit être employé en excès, 2 à 3 cc. pour une goutte ou un petit cristal du corps à essayer. Ces colorations sont dues à la formation d'un nitrate de chrome que je me propose de décrire ultérieurement et qui passe très rapidement, suivant la température, de la forme verte à la forme violette et réciproquement. Cette coloration bleu-violet ne peut être confondue avec celle que donne l'eau oxygénée avec

(1) NICLOUX, *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 445 ; 1897, p. 387.

le réactif et qui, due à l'acide perchromique, est alors très instable.

A *froid*, la réaction est donnée immédiatement par les *aldéhydes*, les *alcools* primaires, secondaires et tertiaires, et *tous les corps renfermant dans leur molécule une quelconque de ces fonctions* : sucres, mannites, oxyacides gras ;

Glycérine.	Saccharose.
Dioxyacétone.	Maltose.
Mannite.	Acide glycolique.
Glucose.	— lactique.
Mannose.	— tartrique.
Lévulose.	— citrique.
Lactose.	— ricinoléique.

L'*éther ordinaire* et l'*éther acétique* donnent la réaction, le dernier plus lentement ; l'*acide formique*, qui présente d'ailleurs de nombreuses réactions d'aldéhyde, donne aussi la coloration. Les acides à chaîne non saturée (acide oléique, acide linoléique), employés purs, donnent une réaction positive après quelques minutes d'agitation avec le réactif. Les acides gras saturés, les acides aminés ne donnent rien. Les cétones de la série grasse ne colorent le réactif qu'avec une grande lenteur, ce qui permet de les distinguer nettement des alcools et aldéhydes. 1 cc. d'acétone pure, additionnée de 3 cc. du réactif, ne présente une coloration qu'après 3 heures, coloration vert-olive et non bleue ; dans les mêmes conditions, 1 cc. d'acétone à 20p.100 n'est colorée en vert-olive qu'après 24 heures. Le diacétyle pur ne donne une légère coloration qu'après 1/2 heure. Au contraire, avec les alcools et les aldéhydes, la réaction est immédiate et assez sensible. Avec le formol et l'alcool éthylique, on obtient la coloration bleue en 1 ou 2 minutes avec des solutions à 0,5p.100 (1 cc. de solution + 3 cc. de réactif, proportion la plus favorable ; un excès d'eau ou un excès de bichromate de potassium nuit à la sensibilité) ; c'est là la limite très nette de la réaction. Dans les mêmes conditions, une solution à 0,25p.100 ne donne aucune coloration. Le chauffage n'abaisse pas cette limite de la sensibilité. On peut, par des dilutions successives de la solution examinée, déterminer dans une série de tubes la dernière dilution pour laquelle la réaction est positive ; en considérant celle-ci comme renfermant 0,5p.100 d'alcool, on peut connaître la quantité approximative qu'en contenait la solution primitive. Ce dosage peut se faire sans inconvénient en présence de l'acétone.

Dans la série aromatique, la réaction est donnée par les alcools et les aldéhydes ; l'aldéhyde benzoïque, agitée avec le réactif, donne la coloration bleue, en même temps que cristallise de l'acide benzoïque. Les cétones aromatiques, telles que l'acétophénone, se comportent comme les cétones de la série grasse ; au contraire, les cétones appartenant à la série du cyclohexane (cyclohexanone, méthylcyclohexanone, diméthylcyclohexanone o et p) donnent la coloration bleue immédiate par agitation avec le réactif. Les corps à fonction phénol donnent, avec le bichromate de potassium seul, non une coloration bleue, mais des colorations vives (coloration rouge-brun dans le cas du phénol et des diphénols ortho et méta ; verte dans le cas des diphénols para ; la tyrosine ne donne aucune coloration). Les quinones (quinone, naphthoquinones  $\alpha$  et  $\beta$ , anthraquinone) ne donnent pas de coloration après plusieurs heures.

A *chaud*, la réaction perd une partie de sa spécificité ; les cétones, l'acide oxalique, tous les éthers sels (huiles, graisses), l'anthracène donnent alors la réaction ; la quinone donne une coloration rouge ; l'anthraquinone ne donne rien ; les acides saturés et les carbures restent négatifs.

2° *Acide phosphorique*. — Au lieu d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , on peut employer l'acide phosphorique à 60° Baumé. On prépare alors le réactif en ajoutant à trois parties d'acide une partie de bichromate de potassium en solution aqueuse à 2p.100. Ce réactif possède la même spécificité à froid et à chaud que le réactif nitrique. La coloration obtenue, due au phosphate chromique, est verte à froid et à chaud. Moins sensible que le réactif nitrique, il me suffit de signaler la possibilité de son emploi.

3° *Bisulfate de potassium*. — On peut encore obtenir une réaction spécifique par l'emploi du bisulfate de potassium. Le réactif est alors préparé de la façon suivante : on dissout 50 gr. de bisulfate de potassium dans 50 cc. d'eau tenant en solution 0gr.5 de bichromate de potassium. Ce réactif est employé à l'ébullition ; la coloration obtenue est verte. Il est intéressant en ce sens que sa spécificité est plus restreinte que celle du réactif nitrique. Il donne, à l'ébullition, la coloration verte avec tous les corps renfermant une fonction aldéhyde ou alcool non combinée, avec l'éther ordinaire, l'éther acétique, les cyclohexanones. Il ne donne rien, même par ébullition prolongée, avec les cétones grasses (1) ou aromatiques (du groupe de l'acétophénone), avec

(1) L'acide sulfurique employé à cette concentration (50p.100 en poids) donne avec l'acétone déjà à froid une coloration verte qui s'accroît rapidement avec le temps et qui est de suite intense par chauffage.

les acides gras non saturés (acides oléique et linoléique). En raison de son peu de sensibilité, il est moins à recommander que le réactif nitrique ; cependant le fait qu'il ne donne rien avec les corps non saturés le rend précieux. On pourra l'employer dans la diagnose des huiles : l'huile d'olive, l'huile de lin, l'huile d'arachide ne donnent pas de réaction ; au contraire, l'huile de ricin donne une réaction très nette, l'acide ricinoléique présentant une fonction alcool. Le réactif nitrique, d'ailleurs, bien que donnant à froid une coloration avec l'acide oléique, ne donne rien pendant un temps assez long (1 heure au moins) avec l'huile d'olive et peut être employé comme caractéristique de l'huile de ricin ; la coloration bleue apparaît avec cette dernière au bout de quelques secondes d'agitation.

Il m'a paru intéressant de signaler ces réactions. Elles peuvent permettre de se guider au départ d'une détermination d'un corps sur lequel on ne possède aucune indication. Le réactif nitrique pourra servir à la recherche et même au dosage approximatif de l'alcool ou de l'aldéhyde en présence de l'acétone ; ce même réactif, ou mieux le réactif au bisulfate de potassium, pourra être employé comme réactif de l'huile de ricin, comme réactif des cétones du cyclohexane. Chacun pourra d'ailleurs appliquer leur spécificité à sa recherche particulière.

(Travail exécuté dans le laboratoire de M. Gabriel Bertrand à l'Institut Pasteur).

---

### **Bain-marie à niveau constant réglable,**

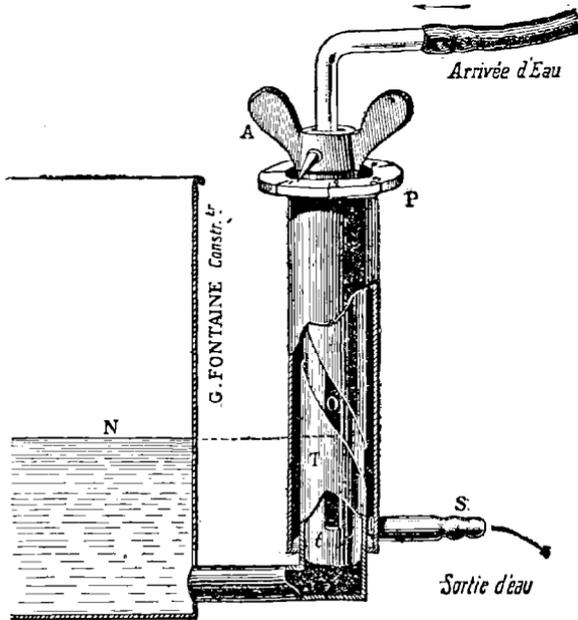
Par M. H. MINIOT.

Les bains-marie à niveau constant, généralement usités dans les laboratoires, présentent l'inconvénient de fonctionner toujours à un seul et même niveau, déterminé par la construction invariable de l'appareil ; tous les appareils qui permettent de modifier le niveau à régler sont très encombrants.

Le bain-marie que nous avons fait construire n'offre pas cet inconvénient ; il permet de fixer à volonté la hauteur de l'eau dans le récipient et de maintenir ce niveau invariable pendant le temps désiré.

Dans les bains-marie à niveau constant, l'eau arrive suivant l'axe d'un tube cylindrique communiquant avec le vase du bain-marie ; la hauteur du niveau à maintenir est donnée par la position d'un orifice par lequel s'écoule le trop-plein du liquide. Si la position de l'orifice du trop-plein est modifiée, le niveau de l'eau dans le récipient suit exactement les mêmes modifications. On

arrive à ce résultat en employant le dispositif suivant : deux tubes cylindriques, dont le premier recouvre le second, glissent l'un sur l'autre à frottement doux. Ils occupent l'axe d'un troisième tube, qui forme le trop-plein. Le tube moyen T est fixe et



communiqué avec le bain-marie par la partie inférieure. Il est ajouré par une fente hélicoïdale, le pas de l'hélice étant la hauteur du bain-marie. Le tube intérieur *t*, qui reçoit l'eau et qui se meut à frottement doux dans le précédent, est ajouré suivant une génératrice. La lumière fournie par la juxtaposition des deux parties ajourées donne l'orifice *O*, dont la position détermine la hauteur de l'eau dans le bain-marie. En faisant tourner le tube intérieur de 180 degrés, on fait passer progressivement l'orifice *O* par tous les niveaux compris dans la hauteur du pas de l'hélice. La manœuvre se fait à l'aide d'une mollette *A*, portant un index indiquant, sur un cadran *P*, la hauteur de l'eau dans le récipient.

Ce dispositif est applicable, non seulement aux bains-marie, mais à tous les appareils dans lesquels on a intérêt à maintenir constante une hauteur d'eau voulue.

## **Nouveau procédé de détermination du point de fusion des matières grasses,**

Par M. RÉMY PROUZERGUE, Pharmacien-major à l'hôpital militaire de Lille.

Le point de fusion des matières grasses est une constante qui, ajoutée à d'autres conditions physiques ou chimiques, permet d'apprécier leur pureté et de les identifier. Sa détermination, dans l'analyse des corps gras, présente un intérêt d'autant plus grand que ces substances sont souvent l'objet de multiples falsifications.

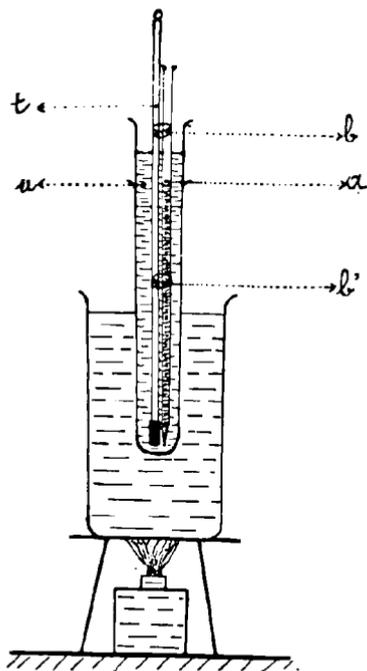
Il existe un grand nombre de procédés pour la détermination du point de fusion des graisses. Les uns, tels que ceux de Redwod, de Terreil, du tube étiré en pointe et fermé à une extrémité, ou du tube capillaire ouvert aux deux bouts, exigent une grande attention, les yeux observant à la fois le corps soumis à l'expérience et l'échelle thermométrique, double surveillance qui n'est pas sans présenter des difficultés pour l'expérimentateur et sans occasionner des erreurs nécessitant bien souvent un nouvel essai. Les autres, comme ceux de J. Lœw, de F. Jean ou de H. Limbourg, basés sur le rétablissement d'un courant électrique, bien qu'il réduisent au minimum l'observation optique, l'œil n'ayant qu'à lire le degré thermométrique à l'instant même où l'oreille entend une sonnerie, ont l'inconvénient d'exiger un appareil spécial.

Dans le but d'éviter toutes ces difficultés, nous avons imaginé, après quelques essais, un procédé de mesure du point de fusion des corps gras concrets reposant sur la coloration rouge bien connue que la phénolphtaléine donne avec les solutions alcalines. Cette méthode simple et rapide, que nous n'avons vu signalée nulle part, qui n'exige aucune instrumentation particulière, présente l'avantage de pouvoir être mise à profit dans les laboratoires les plus modestes.

La technique opératoire est la suivante :

On prend un tube de verre à parois minces d'environ 25 centim. de longueur et 5 millim. de diamètre; on l'effile légèrement à une de ses extrémités, en ayant soin de ménager une ouverture capillaire; on pique cette extrémité dans la substance grasse préalablement fondue et refroidie depuis 24 heures, de façon qu'une très petite quantité (2 ou 3 millim. environ) de matière pénètre dans l'effilure; cette dernière, bien essuyée extérieurement, est passée très légèrement à la flamme, juste le temps

nécessaire pour fondre le corps gras, afin qu'il adhère parfaitement aux parois internes du tube capillaire et l'obture complètement ; on laisse refroidir lentement jusqu'à entière solidification ; on verse dans le tube *a*, jusqu'à mi-hauteur, de l'eau distillée additionnée de une ou deux gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine au centième ; le tube ainsi préparé est fixé, à l'aide de deux bagues *b* et *b'* en caoutchouc, à un thermomètre *t* divisé en demi-degrés, le réservoir thermométrique et le corps gras étant au même niveau ; on plonge le dispositif dans un tube à essai *u*, de 20 centim. de longueur sur 15 millim. de diamètre, contenant une solution aqueuse très diluée (à 1/10.000 environ) de soude en quantité telle que le niveau du liquide dans le tube à essais soit de 1 ou 2 centim. plus élevé que celui contenu dans le tube effilé. Cette condition est absolument nécessaire pour la réussite de l'expérience, la solution sodique devant, par suite de la fusion du corps gras obturateur et sous l'influence de la pression, monter dans le tube étiré pour se mélanger à la solution de phénolphtaléine. Afin d'assurer un échauffement régulier, on introduit tout le système dans un vase en verre de Bohême rempli d'eau, ou mieux, de glycérine, et placé sur la flamme d'une lampe à alcool ; on élève progressivement et lentement la température, l'œil fixé uniquement sur la colonne de mercure ; on note le degré marqué par le thermomètre au moment précis où, subitement et comme par surprise, le regard est attiré par la coloration rouge-violet que prend le liquide du tube effilé en raison du contact immédiat de la solution alcaline avec la solution de phénolphtaléine, le petit bouchon de corps gras ayant été, dès sa fusion sur les parois du tube capillaire, entraîné vers la partie



de la partie

supérieure à cause de la différence de niveau entre les deux tubes.

Le degré thermométrique noté représente le point de fusion de la matière grasse. C'est un point de fusion naissante, puisque la substance n'a fondu qu'à sa partie inférieure et sur les côtés touchant les parois de l'effilure du tube. Dans les résultats analytiques, nous le représentons toujours par le signe conventionnel  $F_n$ , afin de le différencier du point de fusion limpide ou complète  $F_l$ , qui est obtenu par certains procédés, et afin d'éviter ainsi la non-concordance entre les points de fusion de mêmes graisses que l'on remarque dans la plupart des ouvrages d'analyse (1).

La seule objection qui semble, au premier abord, devoir être faite à notre méthode est l'erreur due à la saponification partielle et possible du corps gras par la soude. Cette saponification, d'après les essais que nous avons faits pour la caractériser, ne paraît pas devoir se réaliser dans le courant de l'expérience, étant donné que l'opération est rapidement exécutée, que la température du point de fusion cherché est généralement peu élevée et enfin que la solution de soude employée est fortement diluée.

---

### **Nouveau procédé de recherche des pigments biliaires dans l'urine,**

Par le D<sup>r</sup> CROUZEL (2).

Pour rechercher les pigments biliaires dans l'urine, on mélange, dans un tube à essais, trois volumes d'acide sulfurique pur avec un volume d'acide azotique pur ; on verse doucement, le long des parois intérieures du tube, un volume d'urine égal au volume du réactif azoto-sulfurique.

La densité de ce réactif étant supérieure à celle de l'urine, celle-ci reste à la surface et prend immédiatement une coloration verte. Quant à la couche constituée par le réactif azoto-sulfurique, elle reste incolore dans presque toute son épaisseur ; les deux couches contenues dans le tube sont séparées par un liseré de un à deux millimètres d'épaisseur, qui prend une couleur rouge-orangé.

Si l'on provoque par agitation le mélange de l'urine et du réactif, le mélange devient jaune.

(1) Cette façon de préciser, dont l'emploi devrait être généralisé dans les rapports d'analyses, présente également l'avantage de supprimer toutes discussions dans les cas d'expertises chimiques contradictoires.

(2) Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 6 décembre 1914.

Si l'on opère dans les mêmes conditions avec l'eau régale, il se forme un anneau ; quant au reste du liquide, il est d'abord, légèrement rose et devient rapidement jaune.

La présence des pigments biliaires est confirmée par les moyens suivants : si l'on mélange volumes égaux d'urine et de sous-acétate de plomb liquide, il se forme un précipité jaune en cas de présence de la bile. Dans le cas contraire, le précipité est blanc.

L'azotate de baryte donne les mêmes réactions ; avec les deux réactifs, l'intensité de la coloration jaune du précipité est en raison directe de la proportion de pigments biliaires contenus dans l'urine.

Avec l'urine bilieuse, l'azotate de mercure donne un précipité gris sale, avec reflets violets ; l'alun de roche donne un précipité jaune-marron.

Si l'on agite vivement, dans un tube à essais, un peu d'urine bilieuse avec de la grenaille de plomb, la mousse qui se produit à la surface du liquide est jaune ; avec l'urine non bilieuse, la mousse est incolore. Si l'on ajoute un peu d'acide azotique après cette dernière expérience, la mousse jaune que donne l'urine bilieuse se décolore, et le mélange devient verdâtre. Si l'urine ne contient pas de pigments biliaires, la couleur primitive du mélange ne change pas.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Séparation du fer et du manganèse.** — M. A. SANCHEZ (*Bull. de la Soc. chimique de France*, 1911, p. 880). — Le principe sur lequel repose la méthode de l'auteur est le suivant : si, à un mélange de sels ferriques et manganéux en solution neutre ou légèrement acide, on ajoute de la pyridine en quantité suffisante, on observe que tout le fer se précipite à l'état d'hydrate, le sel manganéux restant en solution. On peut ainsi séparer rapidement 0gr.0005 de manganèse associé à 1 gr. de fer.

*Traitement d'un minéral de manganèse* (pyrolusite, brauwantite, haussmanite, carbonate, etc.). — On attaque 1 gr. de minéral par HCl concentré à chaud ; on évapore à siccité pour rendre la silice insoluble ; on répète 2 ou 3 fois cette dernière opération ; on ajoute de l'eau et l'on filtre ; la solution est additionnée de lessive de potasse ou de soude, de manière à lui laisser seulement une légère acidité ; on amène le volume à 200 cc., et l'on ajoute

de la pyridine jusqu'à ce qu'on obtienne la précipitation totale du fer ; après 10 minutes d'ébullition, on filtre et on lave d'abord avec de l'eau chaude saturée de pyridine, puis avec de l'eau bouillante seulement.

De cette façon, le fer reste intégralement sur le filtre et le manganèse passe en solution. Cependant, lorsqu'il y a une forte proportion de manganèse, il est bon de redissoudre le précipité ferrique et de le précipiter à nouveau.

*Traitement des minerais qui contiennent des métaux des premiers groupes.* — Dans ce cas, bien que la pyridine n'exerce aucune influence sur les bases de ces groupes, il est prudent d'effectuer d'abord la séparation au moyen de  $H_2S$ , de filtrer, de faire bouillir, d'oxyder, de neutraliser incomplètement, puis d'ajouter la pyridine.

Le zinc est un des métaux qui peuvent influer sur le dosage du fer ; en effet, il est précipité, lui aussi, bien qu'incomplètement. Dans le cas où il y a du zinc, il faut redissoudre le précipité dans  $HCl$  et reprécipiter par le chlorure d'ammonium pour obtenir le fer exempt de zinc.

---

**Recherche du sang par le réactif de Meyer et l'albuminate de manganèse.** — M. MULSAN (*Lyon médical* du 24 décembre 1911). — On a constaté que l'emploi de l'eau oxygénée avec le réactif de Meyer, pour la recherche du sang, peut, dans certains cas, donner lieu à des erreurs. On peut éviter ces mécomptes en remplaçant, comme agent catalyseur, l'eau oxygénée par l'albuminate de manganèse, et l'on a alors un réactif qui est vraiment spécifique du sang.

Il peut toutefois arriver que, lorsqu'on recherche le sang dans l'urine, la réaction soit négative sans qu'on puisse conclure à l'absence du sang. Les recherches de M. Mulsan lui ont permis de constater que l'ammoniaque est le seul obstacle à l'obtention d'une réaction positive.

Afin d'éviter cette cause d'erreur, il faut isoler l'oxyhémoglobine, et l'on doit opérer de la manière suivante : on prend 20 cc. d'urine, qu'on additionne de 1 à 2 gouttes d'acide acétique pur, destiné à transformer l'oxyhémoglobine en hématine, et de 2 cc. d'éther ; on agite ; l'éther se sépare ; on décante cette couche éthérée sur 2 cc. d'eau contenant 2 gouttes de réactif de Meyer et 1 goutte d'une solution d'albuminate de manganèse à 0,5p.100 ; on agite. Si l'urine contient du sang, l'eau prend presque instantanément une coloration rose, qui, en une minute, vire au violet-rouge.

---

**Cause d'erreur dans la recherche des taches de sperme par le réactif de Florence.** — M. MARCELET

(*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1911).— Le réactif de Florence, qui est composé de

Iodure de potassium . . . . .	4 gr. 65
Iode . . . . .	2 — 54
Eau distillée . . . . .	30 —

et qui sert à identifier les taches de sperme, forme, avec le sperme ou avec une solution de sperme, un précipité marron, qui, examiné au microscope, se présente sous forme de cristaux assez semblables à ceux d'hémine, mais plus grands, bruns, plus longs que larges, se dissolvant à chaud pour se reformer par refroidissement (1).

Dans une expertise où des taches suspectes avaient été relevées sur des linges, M. Marcelet a procédé à l'examen de ces taches par le réactif de Florence ; il constata la formation de grands cristaux bruns, ne ressemblant nullement aux cristaux de Florence, en ce sens qu'ils étaient plus gros et plus colorés, et qu'ils se présentaient en prismes ou en tables, parfois avec des angles rentrants.

Les résultats ci-dessus étaient obtenus en opérant la réaction en présence du tissu ; M. Marcelet constata, en pratiquant l'examen microscopique sur le liquide de macération ne contenant pas de fils, que les cristaux brun foncé n'apparaissaient pas.

M. Marcelet conclut que les gros cristaux bruns ne se forment qu'en présence d'un tissu. Il est donc nécessaire, lorsqu'on étudie des taches suspectes, d'opérer toujours parallèlement sur le liquide obtenu par macération et sur le liquide observé avec un fragment de tissu. Si l'on obtient de grands cristaux dans l'examen fait avec le tissu, et non dans le liquide seul, on doit s'abstenir de conclure à la présence du sperme.

---

#### **Dosage pondéral rapide de l'albumine urinaire.**

— M. SIMONOT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1911). — M. Denigès a conseillé, dans son *Traité de chimie analytique* (3<sup>e</sup> édition, 1907, p. 1011), de précipiter l'albumine urinaire par l'acide métaphosphorique, et il a constaté qu'il était préférable de se servir, pour la précipitation, de métaphosphate de soude additionné d'un acide qui met l'acide métaphosphorique en liberté.

M. Simonot recommande également le métaphosphate de soude acidifié. Il se sert d'une solution à 5p.100, préparée en dissolvant à l'ébullition 5gr.70 de métaphosphate de soude dans 50 cc. d'eau et ajoutant ensuite une quantité d'eau suffisante pour obtenir 100 cc. de solution.

(1) Voir *Annales de chimie analytiques*, 1897, p. 351.

Pour opérer le dosage de l'albumine urinaire, on commence par faire un essai préalable et approximatif par diaphanométrie, et l'on prend une quantité d'urine qui sera de 30, 100 ou 200 cc., suivant la teneur de l'urine en albumine; le volume à prendre sera tel que la prise d'essai représente environ 8, 12 ou 15 centigr. d'albumine. Si la quantité d'urine prélevée est inférieure à 100 cc., on la dilue de manière à obtenir un volume de 100 cc.; si la quantité d'urine est égale ou supérieure à 100 cc., on l'emploie telle quelle. On verse l'urine dans une capsule de porcelaine, qu'on porte au bain-marie pendant 10 minutes, si l'on opère sur 100 cc. de liquide, ou 15 minutes si l'on opère sur 200 cc. d'urine; au bout de ce temps, on ajoute, sans agiter, pour 100 cc. de liquide, 5 cc. de solution de métaphosphate de soude à 5p. 100 et 1 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  au quart ou mieux 1 cc. d' $\text{HCl}$  pur; on laisse au bain-marie pendant 5 minutes; on retire du feu; la coagulation de l'albumine s'est produite, et celle-ci s'est en grande partie rassemblée au fond de la capsule en un coagulum légèrement teinté en jaune par suite de la fixation des pigments urinaires; on verse le liquide sur un petit filtre desséché à 110-120°, taré et placé sur un entonnoir à filtration rapide, en évitant de mélanger, de façon à ne verser le coagulum qu'en dernier lieu; lorsque la filtration est terminée, on lave le filtre et son contenu avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus aucun trouble avec le nitrate d'argent; ce résultat obtenu, on lave à l'alcool, puis à l'éther, et l'on dessèche à l'étuve à 110-120° jusqu'à poids constant. Le poids trouvé est multiplié par 0,88 et rapporté ensuite au litre.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage rapide du zinc.** — M. K. VOIGT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2195). — Les dosages de zinc, même s'il s'agit simplement de fournir des renseignements techniques, exigent des séparations assez longues avant d'arriver au titrage, que ce soit par le procédé Schaffner (sulfure de sodium) ou par celui de Galetti (ferrocyanure de potassium). Dans le but de donner plus rapidement les renseignements demandés par le fabricant, l'auteur a établi un mode opératoire rapide, basé principalement sur la séparation du cuivre par l'aluminium en solution ammoniacale. La solution est propre au dosage pondéral du zinc, par la méthode qu'a étudiée l'auteur, ou au titrage soit par le procédé Schaffner soit par celui de Galetti. Bien que le procédé Schaffner soit le plus généralement employé, l'auteur préfère le

procédé Galetti, en raison de la netteté de la réaction finale et de l'exactitude des résultats.

La méthode s'applique aux minerais, aux produits fabriqués, aux scories, etc. Suivant la richesse, on attaque 1 à 3 gr. du produit finement pulvérisé avec environ 10 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D=1,2$ ) et environ 20 à 30 cc. d' $\text{HCl}$  ( $D=1,19$ ). Pour des produits riches en silice (cendres plombeuses par exemple), on attaque non dans un becher, mais dans une capsule en porcelaine pour pouvoir diviser plus facilement la silice gélatineuse et éviter que les particules de la prise d'essai échappent à l'attaque. Pour des cendres traitées à l'eau, on obtient une attaque complète au bain-marie, mais généralement il faut chauffer pendant quelques instants au bain de sable.

On fait passer aussitôt dans une fiole de 300 cc. ; on sature avec 50 à 60 cc. d'ammoniaque concentrée, ce qui forme suffisamment de sels ammoniacaux pour maintenir la totalité du zinc en dissolution, tandis que, d'autre part, on précipite en une seule opération la silice, le fer, l'alumine et le plomb. Après une courte ébullition, on refroidit et l'on complète 300 cc. avec de l'ammoniaque diluée au  $\frac{1}{3}$  ; après avoir mélangé, on laisse déposer le précipité, ce qui va ordinairement très vite, et l'on filtre deux fois 100 cc. Chaque prise d'essai correspond à  $\frac{1}{3}$  du poids primitif ; on peut les utiliser toutes deux pour le titrage, ou en consacrer une seulement au titrage rapide, l'autre étant réservée pour un titrage tout à fait précis.

Dans les deux cas, on précipite d'abord le manganèse par addition d'eau de brome en quantité suffisante à la liqueur ammoniacale, et l'on chauffe à l'ébullition ; on ne filtre pas. Pour le dosage pondéral par la méthode de l'auteur, on précipite la chaux par le carbonate d'ammoniaque, puis, dans le filtratum, après refroidissement, la magnésie est précipitée par le phosphate d'ammoniaque. De ce nouveau filtratum, le zinc est séparé en chassant l'ammoniaque par ébullition.

Pour le *titrage*, on ajoute dans la liqueur ammoniacale contenant l'hydrate de peroxyde de manganèse en suspension 1 gr. de semoule d'aluminium ; on fait bouillir légèrement sur une petite flamme jusqu'à ce que la couleur du liquide indique que la séparation du cuivre est complète ; on ajoute 5 cc. d'une solution de sulfite de sodium au  $\frac{1}{4}$  et quelques cc. d'ammoniaque ; on chauffe jusqu'à ébullition, et l'on filtre ; pour le lavage, on emploie une solution ammoniacale diluée de sulfite de sodium, afin d'éviter la redissolution du cuivre. Le filtratum, qui, moyennant l'observation d'une concentration ammoniacale déterminée, est propre aussi au titrage par le procédé Schaffner, est de préférence titré de la manière suivante : on neutralise avec  $\text{HCl}$  et l'on ajoute 10 cc. du même acide dilué ( $\frac{1}{3}$ ) ; on fait en

sorte d'avoir toujours sensiblement le même volume pour le titrage (environ 150 cc.) ; au besoin on dilue.

Après chauffage à une température voisine de l'ébullition, la solution est prête au titrage. La liqueur qui sert à effectuer celui-ci est constituée par une solution de 24gr.63 de ferrocyanure de potassium et de 14 gr. de sulfite de sodium cristallisé par litre. Le réactif indicateur est une solution à 9 gr. par litre de molybdate d'ammonium, qui ne donne qu'en présence d'HCl la coloration brune caractéristique avec le ferrocyanure de potassium. On opère par gouttes sur une plaque en porcelaine. Très souvent on observe des colorations jaunâtres avant la tache caractéristique finale, mais il ne peut pas y avoir de confusion ; elles diminuent d'ailleurs au fur et à mesure que le titrage avance, surtout quand apparaît dans le liquide titré la coloration vert-bleuâtre annonçant le terme prochain de la précipitation qu'indique plus nettement la tache brune que donne avec le molybdate le moindre excès de ferrocyanure.

L'auteur fait remarquer que l'unique précipitation du fer en présence d'un excès d'ammoniaque ne fausse pas sensiblement le résultat, car le volume occupé par le précipité nécessite une correction en sens inverse. Il y a lieu de tenir compte de la quantité de ferrocyanure nécessaire à la production de la tache, environ 0cc.25 pour 150 cc. d'eau distillée ; si l'on n'en tient pas compte, le résultat est un peu fort ; cela prend une importance relative suivant la richesse du produit analysé. L'auteur cite toute une série de résultats d'analyse de divers produits de la métallurgie du zinc ; les écarts avec sa méthode pondérale sont au maximum de 0,45p.100 pour un résidu à 66,30p.100 et 0,42 pour une blende à 45,5p.100. Pour des richesses inférieures, l'accord est meilleur, le titrage rapide donnant généralement des chiffres un peu plus faibles.

E. S.

---

**Recherche et dosage du thorium à l'aide de l'acide iodique.** — M. R. J. MEYER (*Zeit. f. anorg. Chemie*, 1911, p. 65, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2169). — On peut séparer de très petites quantités de thorium au moyen d'une solution fortement nitrique d'iodate de potassium. La limite inférieure à laquelle on le décèle nettement dans une solution de nitrate de thorium pur est à la concentration approximative de 0gr.10 de  $\text{ThO}_2$  par litre ; on obtient un résultat analogue à l'essai d'une solution contenant un grand excès de terres cériques. La réaction est effectuée de la manière suivante et nécessite une liqueur A (15 gr. de  $\text{KIO}_3$ , 50 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré ( $D = 1,4$ ) et 100 cc. d'eau) ; une liqueur B (4 gr. de  $\text{KIO}_3$ , 100 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  faible ( $D = 1,2$ ) et 400 cc. d'eau) ; 2 cc. de la solution à examiner, qui ne doit pas contenir du tout d'HCl libre,

sont additionnés de 5 cc. de liqueur A ; on verse ensuite 10 cc. de liqueur B, et l'on porte à l'ébullition, ce qui fait passer en solution les iodates des terres cériques et yttriques qui peuvent exister ; l'iodate de thorium reste insoluble. Comme le zirconium donne également un iodate insoluble, il faut traiter le précipité lavé par l'acide oxalique pour le dissoudre. Afin d'éviter la précipitation des sels cériques, la solution à examiner doit être portée à l'ébullition avec un peu d'acide sulfureux et essayée aussitôt.

La réaction à l'acide iodique se prête aussi à une séparation quantitative du thorium d'avec le scandium, dont l'iodate n'est pas précipité. On indique comme exemple d'une séparation de ce genre l'analyse d'une orthite de Impilaks (Finlande) ; cette orthite est un des minéraux les plus riches en scandium qu'on connaisse ; cette teneur en scandium dépend de conditions géologiques locales bien déterminées.

E. S.

**Dosage du tungstène dans la wolframite en présence du molybdène.** — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2142). — Les minerais de tungstène du commerce contiennent, suivant leur origine et leur préparation, des quantités de molybdène qui peuvent n'exister qu'à l'état de traces, mais qui peuvent atteindre 5 p. 100. Comme ce métal est plus ou moins solubilisé par les méthodes d'attaque habituelles, il faut ensuite séparer le tungstène et le molybdène. L'auteur a étudié les différents procédés de séparation. On n'a pas réussi à chasser par une calcination vigoureuse l'acide molybdique entraîné avec  $WO_3$  dans la précipitation mercurique. Le procédé le plus simple est le suivant : on grille doucement 1 gr. de substance finement pulvérisée dans un creuset en platine jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfureux ; cela exige 5 à 10 minutes ; puis on épuise le contenu du creuset 3 ou 4 fois par l'ammoniaque diluée et chaude, ce qui dissout le trioxyde de molybdène formé, tandis que la wolframite reste inattaquée ; on passe sur un petit filtre ; on lave avec de l'eau chargée d'ammoniaque et de nitrate d'ammonium, afin d'éviter l'apparition d'un trouble ; on place ensuite le filtre dans un creuset à griller, et l'on fait une fusion au carbonate de soude lorsque le filtre est bien calciné. Dans la plupart des cas, l'acide tungstique obtenu ne contient que des traces de molybdène ; ce n'est que dans le cas d'un minerai à 7 p. 100 de molybdène qu'on a trouvé 0,3 p. 100 de  $MoO_3$  dans l'acide tungstique pesé.

L'auteur a fait quelques essais spéciaux sur la façon de procéder à l'attaque par fusion. Le flux le plus convenable est le peroxyde de sodium, mais il a, comme le nitrate de potasse, l'inconvénient de solubiliser tout l'étain, l'aluminium et la silice, ce qui gêne plus ou moins la marche de l'analyse. Avec les deux

carbonates de potassium et de sodium, on n'attaque presque pas l'étain ; quelquefois ce métal passe partiellement à l'état métallique et étame le creuset de nickel. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le carbonate de soude pur à la plus haute température possible. En opérant ainsi à haute température, on ne trouve jamais d'acide tungstique en quantité appréciable dans le précipité de fer.

E. S.

**Dosage du soufre dans les pyrites.** — M. A. HECZKO (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 748). — L'auteur a soumis à une nouvelle étude le procédé indiqué par Dennstedt, comparativement avec celui de Lunge. Le premier procédé est basé sur la combustion dans un courant d'oxygène ; lorsqu'on opère dans un tube en verre d'émeraude, il faut, après la combustion, rincer le tube à l'eau distillée pour recueillir encore de petites quantités de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ . On a essayé des tubes à combustion en quartz afin d'éviter cette cause d'erreur. Ces tubes ont 50 centim. de longueur et 16 millim. de diamètre ; la substance de contact qui est placée au milieu du tube est une étoile de platine, qu'on maintient au rouge au moyen de 2 brûleurs Téclu placés au-dessous ; à la suite du tube à combustion, on place un tube à potasse garni d'une solution de permanganate de potassium, afin de suivre la rapidité du courant gazeux et d'être fixé, par la décoloration du permanganate, sur l'éventualité d'un dégagement d'acide sulfureux. Le produit absorbant est du carbonate de sodium calciné, obtenu au moyen du bicarbonate pur ; on en répartit 4 gr. en deux nacelles, dont l'une, qui doit être près de l'étoile de platine, a 15 centim. de longueur ; l'autre a la dimension ordinaire.

Afin d'éviter que l'absorption d'humidité donne lieu à des déflagrations pendant le chauffage, ces nacelles garnies sont maintenues à l'étuve jusqu'au moment où on les introduit, encore chaudes, dans le tube à combustion.

Le tube est fermé par des bouchons de liège, et les parties en contact avec le liège sont refroidies par un tube en plomb enroulé dans lequel circule de l'eau.

On peut chauffer directement sur la flamme des brûleurs ; il n'y a que sous les nacelles qu'il convient, pour avoir un chauffage plus régulier, de placer une petite gouttière en tôle ; il faut que l'absorbant soit maintenu à  $450^\circ$  au moins.

Malgré le défaut de transparence du quartz, on peut facilement suivre la combustion de la pyrite dans l'oxygène desséché par  $\text{SO}^2\text{H}^2$ . D'ailleurs, tant que la pyrite brûle activement, le gaz qui sort n'est pas riche en oxygène et ne rallume pas le bois en ignition ; au contraire, il y a allumage quand il redevient en grand excès. Il suffit de chauffer une extrémité de la nacelle qui contient la pyrite ; la combustion se propage vivement. Lorsque l'incandescence de la pyrite cesse, il faut favoriser le grillage en

changeant le tube avec un bec Téclu ; on chauffe progressivement, et, pour finir, on chauffe plus fortement à pleine flamme, pendant un quart d'heure, en couvrant le tube. L'opération complète demande une heure ; elle n'offre aucune difficulté, même lorsqu'on n'est pas exercé.

Les nacelles d'absorption sont épuisées à l'eau ; on oxyde à l'eau de brome, et l'on neutralise avec HCl. Le résidu contenu dans les nacelles est repris par l'eau chaude acidulée par HCl, et, sans filtrer la silice qui peut être précipitée, on sépare le fer par l'ammoniaque. Le filtratum est réuni à la solution principale. Le liquide, porté à un volume de 400 cc., est acidifié par 1 cc. d'HCl concentré et porté à l'ébullition dans le but de précipiter  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par une solution de chlorure de baryum à 10p.100. La prise d'essai de pyrite est de 0gr.3 environ.

De ses essais comparatifs l'auteur conclut que le procédé Dennstedt est très convenable pour le dosage rapide et exact du soufre *utilisable* dans les pyrites.

L'emploi d'un tube de quartz est plus avantageux que le verre d'émeraude, car il ne retient pas ou ne retient que de très petites quantités de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , de sorte qu'il est superflu de laver le tube.

La précipitation de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à l'état de sulfate de baryte doit se faire en solution convenablement diluée avec une quantité de chlorure de baryum à peu près égale au double de celle théoriquement nécessaire.

La concordance avec les résultats de la méthode Lunge est très satisfaisante ; en général, les chiffres sont un peu plus forts.

E. S.

---

### **Méthode simplifiée pour l'analyse de l'iodure de cuivre.** — M. H. BARDT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 695).

— On épuise par décantation 5 gr. de substance avec de faibles quantités d'ammoniaque diluée, en filtrant dans une fiole d'un demi-litre ; le liquide final ne doit plus contenir de cuivre. Le résidu insoluble dans l'ammoniaque est traité par  $\text{AzO}^3\text{H}$  pour le cas où il contiendrait du cuivre et conservé à part. Une partie aliquote de la solution ammoniacale est placée dans un vase à électrolyse de 500 cc., additionnée d'une solution de 5 gr. d'acide tartrique, puis d'ammoniaque de manière à en avoir un excès de 1 à 1,5 p.100.

On fait déposer le cuivre en trois à quatre heures sur une cathode en platine. Le cuivre se dépose généralement sous forme spongieuse en solution ammoniacale, et l'on a facilement des pertes. Aussi est-il recommandé de retirer prudemment la cathode de l'électrolyte et de la laver de même. On redissout le cuivre dans 30 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré ; on dilue à 500 cc. ; on ajoute 5 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, et l'on électrolyse de nouveau.

On sépare de même du résidu insoluble le cuivre contenu dans la solution nitrique.

Dans la solution de la première électrolyse on peut doser directement l'iode ; on ajoute 20 cc. de chloroforme ; on acidifie avec HCl dilué, en agitant constamment, puis on ajoute un fort excès du même acide, et l'on titre l'iode par l'hyposulfite de sodium N/10.

Le cuivre contenu à l'état de sulfate peut être extrait et dosé en épuisant par l'eau avant de faire agir l'ammoniaque.

E. S.

---

**Méthode pratique de réduction du chloroplatinate de potassium dans les dosages de potasse.** — M. A. FIECHTER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 629). On a recours habituellement à la méthode Neubauer. L'auteur recommande l'emploi du magnésium en ruban comme très pratique et très commode. On peut se servir du ruban commercial ordinaire. Pour une prise d'essai de 1 gr. et pour une teneur en potasse allant jusque : 5 p. 100, il faut 0gr.2 de magnésium

— 20 — — 0 5 »  
— 50 — — 0 8 à 1 gr. de magnésium

Le chloroplatinate est redissous dans l'eau chaude ; on ajoute à la solution HCl dilué et le magnésium ; en chauffant doucement, la réduction est complète au bout de quelques minutes, et le platine se sépare en flocons spongieux ; il ne reste plus qu'à filtrer sur un creuset de Gooch, à laver et à peser.

Pour s'assurer que la réduction est complète, on peut, avant de filtrer, lorsque tout le platine précipité est bien déposé, plonger un petit morceau de magnésium dans la solution ; il se produit immédiatement un trouble s'il y a encore du platine en solution ;

Pour accélérer la réduction, on maintient le ruban de magnésium au fond du becher au moyen d'un agitateur.

E. S.

---

**Action de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle sur l'oxyde de cuivre.** — M. G. DEUHAM (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1911, p. 303). — L'existence de l'iodure de cuivre  $\text{CuI}^2$  en solution aqueuse fut démontrée pour la première fois par Trautz. Il fut pourtant impossible de l'obtenir à l'état solide, parce qu'il se décompose toujours en iode et iodure cuivreux. L'auteur a essayé en vain, pour y parvenir, de faire passer la vapeur sèche d'iodure de méthyle sur de l'oxyde de cuivre chauffé. Le produit solide obtenu fut toujours l'iodure cuivreux  $\text{Cu}^2\text{I}^2$ . Avec l'iodure d'éthyle, la réaction a été identique, et l'on n'a obtenu que de l'iodure cuivreux.

A. B.

**Action de l'eau oxygénée et du peroxyde de sodium sur les sels de bismuth.** — MM. J. HANUS et O. KALLAUNER (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1911, p. 232). — En oxydant des solutions de nitrate de bismuth avec une solution ammoniacale d'eau oxygénée ou avec le peroxyde de sodium, il se forme, à froid, des composés jaunes, et à chaud des préparations brunes de composition variable; les uns et les autres contiennent de l'oxygène actif.

A. B.

**Contribution au dosage de l'acide perchlorique dans certains perchlorates.** — M. H. GOLBLUM (*Zeit. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 741). — Les auteurs ont dû identifier des perchlorates donnant du chlore par le chauffage, sels de nickel et de cobalt, et pour lesquels la méthode ordinaire de transformation en chlorures à haute température en présence de sel ammoniac est inapplicable. Ils ont appliqué un procédé électrolytique basé sur le fait que, l'acide perchlorique étant le dernier stade de l'oxydation anodique des chlorures, il doit être stable vis-à-vis du courant électrique, l'anion  $\text{ClO}^4$  reformant continuellement de l'acide perchlorique par une réaction secondaire d'après la formule  $2\text{ClO}^4 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{HClO}^4 + \text{O}$ ; la séparation du métal à la cathode est quantitative. On peut donc le peser, et, d'autre part, évaluer par titrage l'acide perchlorique mis en liberté.

Le dépôt métallique se fait sur une électrode en toile de platine avec un courant de très faible intensité (0,1 ampère); la résistance de l'électrolyte étant très grande, il faut 10 à 12 volts; l'opération est très longue (70 heures pour 0 gr. 20 de substance dissous dans 300 cc. d'eau).

La séparation des métaux est absolument complète, et la totalité de l'acide perchlorique reste en solution.

La méthode est applicable à tous les perchlorates des métaux qui peuvent être séparés par électrolyse en solution faiblement acide par  $\text{ClO}^4\text{H}$ .

E. S.

**Sur l'exactitude des dosages de nitrate.** — MM. S. SEYDEL et L. WICHERS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2047). — Les auteurs ont mis à l'épreuve les différentes méthodes connues de dosage de l'azote nitrique pour le cas des analyses de terres ou de produits agricoles.

La méthode de réduction en liqueur alcaline donne de bons résultats pour les doses de 15 à 30 milligr. d'azote nitrique dans la prise d'essai; lorsqu'on atteint 40 milligr. et plus, la méthode n'est plus applicable, même pour une solution pure de nitrate de potasse; l'erreur est encore plus grande pour des extraits de terres. On trouve toujours trop peu d'azote nitrique, sauf en présence d'urée, d'asparagine et de peptone, qui dégagent  $\text{AzH}^3$  en

liqueur alcaline. Les pertes d'azote sont attribuables à l'action de certaines matières organiques présentes dans les terres, lesquelles entravent la réduction ou la rendent incomplète ou encore retiennent  $AzH^3$  formée.

Avec la méthode de Ulsch, on obtient des résultats trop forts en présence de beaucoup de matières organiques. Dans une solution concentrée de  $KAzO^3$  en présence de peu de matières organiques, cette méthode est meilleure que la réduction alcaline, si l'on ne dilue pas, quoique donnant encore des résultats un peu faibles.

La méthode de Schlœsing donne toujours, sauf en présence de l'urée, de très bons résultats. Dans les extraits de terres avec peu de nitrate, c'est elle qui donne les chiffres les plus exacts. Il faut opérer en même temps sur une solution de  $KAzO^3$  dans des conditions absolument identiques et se servir toujours du même eudiomètre. Les essais doivent être évaporés jusqu'au même point, car les pertes sont généralement causées par  $AzO$  retenu dans le liquide traité. Les auteurs recommandent d'évaporer d'abord un quart de ce liquide, de fermer le robinet de dégagement et de refroidir avec un linge humide; on recommence après évaporation à moitié et aux trois quarts; on produit ainsi un vide important. Enfin, par une vigoureuse ébullition, on évapore presque jusqu'à siccité; la bouillie épaisse doit sauter dans le ballon.

La méthode au nitron donne aux mêmes teneurs des résultats faibles. Elle est cependant très bonne en présence de substances organiques (asparagine, acide aspartique, urée).

Les auteurs confirment les indications de Litzendorff, d'après lesquelles la méthode au nitron donne des résultats faibles pour des extraits de terres pauvres en nitrate; toutefois, la différence constatée n'a été que de 0milligr.107 pour 4milligr.29 d'azote nitrique.

On peut toujours, par ces méthodes, arriver à doser directement l'azote nitrique avec une exactitude suffisante; la méthode indirecte recommandée par Deusch (azote total, azote organique et azote ammoniacal) est mauvaise, car les dosages en question peuvent aussi être entachés d'erreur.

E. S.

---

**Recherche et dosage des nitrates et des nitrites dans l'eau.** — MM. J. TILLMANS et W. LUTTHOFF (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 473). — Les auteurs ont étudié la réaction de la diphenylamine. Cette réaction, appliquée suivant les données actuelles, fournit des résultats très variables pour la recherche d' $AzO^3H$  dans les eaux; cela résulte de la diversité des formules d'application proposées, et surtout de ce que les eaux ne contiennent généralement pas assez de chlorures, dont la pré-

sence a une importance capitale ; il faut encore incriminer la concentration de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  employé. En suivant les prescriptions suivantes, on obtient des résultats constants :

Le réactif est préparé en dissolvant, dans une fiole de 500 cc., 0gr.085 de diphénylamine dans 190 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué au tiers; on ajoute de suite de l'acide concentré, qui provoque un échauffement et dissout le réactif ; on achève le volume avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré après refroidissement complet. Conservé dans un flacon bouché, le réactif reste indéfiniment stable. Pour faire un essai, on ajoute, à 100 cc. de l'eau à examiner, 2 cc. d'une solution saturée à froid de chlorure de sodium pur; après mélange, on prélève avec une pipette 1 cc., qu'on laisse couler dans un tube ; on verse ensuite lentement le long de la paroi 4 cc. du réactif; après avoir rapidement et fortement refroidi, on agite plusieurs fois le tube ; on laisse reposer. La coloration bleue apparaît plus ou moins vite selon la quantité de  $\text{AzO}^3\text{H}$  en présence; elle atteint son intensité maxima au bout d'une heure. Elle n'est pas indéfiniment stable; à partir de la deuxième heure, elle diminue peu à peu et devient verte, puis jaune. Dans ces conditions, la réaction est très sensible; avec 0 milligr. 1 d' $\text{AzO}^3\text{H}$  par litre, elle se produit encore; avec 0 milligr. 05 elle est négative.

On peut apprécier la teneur en  $\text{AzO}^3\text{H}$  d'une eau en comparant avec des types établis en même temps sur des liqueurs de titre connu. A partir de 2 milligr. 5 par litre, la coloration est si intense que la comparaison n'est plus possible ; il faut diluer pour les essais, mais les résultats sont alors moins précis.

Il est à remarquer que  $\text{SO}^4\text{H}^2$  doit provenir d'une préparation spéciale (contact), car tous les produits du commerce sont plus ou moins nitreux.

La méthode est applicable à l'analyse des laits pour la recherche du mouillage.

L'acide nitreux réagit de la même manière que  $\text{AzO}^3\text{H}$ ; la réaction apparaît plus vite; les chlorures ne sont pas nécessaires; on a des résultats aussi nets dans l'eau absolument exempte de chlore.

On peut, en employant le même réactif, doser la somme des acides nitrique et nitreux avec une approximation suffisante en comparant à un type de titre connu en nitrate. Si l'on opère avec un réactif plus dilué, on peut mettre l'acide nitreux en réaction sans toucher à  $\text{AzO}^3\text{H}$ ; prendre 500 cc. du réactif indiqué ci-dessus et diluer avec 200 cc. d'eau (1).

Les limites de sensibilité sont les mêmes que pour  $\text{AzO}^3\text{H}$ . Pour les dosages, on opère aussi sur des types préparés avec des quantités connues de nitrite de soude.

(1) Pour la réaction de l'acide nitreux, on prend 5 cc. d'eau et 5 cc. du réactif.

Dans les eaux qui contiennent des nitrates et des nitrites, on détermine d'abord l'acide nitreux au moyen du réactif faible; on détruit ensuite l'acide nitreux par l'urée et  $\text{SO}^3\text{H}^2$  comme l'a indiqué K. B. Lehmann ou par ébullition avec le chlorure d'ammonium; on dose ensuite  $\text{AzO}^3\text{H}$ , qui n'est pas modifié par ces traitements. Les résultats sont aussi précis que ceux obtenus par les procédés connus.

Les avantages sont les suivants : exécution rapide et commode, n'exigeant aucun appareil spécial.

Même dans le cas où les teneurs sont très faibles, on opère sur un faible volume d'eau.

Dans le cas où l'eau contient des sels ferriques, il faut les séparer par l'ammoniaque, car ils réagissent aussi sur la diphénylamine.

E. S.

---

**Dispositif simple pour la lecture des burettes.** — M. J. F. SACHER (*Chemiker Zeit.*, 1911, p. 622, d'après *Zeits. für angew. Chemie*, 1911, p. 1877). — Le dispositif le plus simple pour la lecture exacte des burettes est un miroir placé en arrière, ce qui permet de distinguer très nettement le ménisque du liquide d'après son image réfléchi. On augmente encore la précision en traçant sur le miroir une fine ligne horizontale; on place le niveau inférieur du liquide en correspondance avec son image réfléchi et la ligne tracée.

E. S.

---

**Titrage de la formaldéhyde.** — M. ELVOVE (*American Journal of Pharmacy*, 1911, p. 471). — Dans une fiole d'Erlenmeyer de 150 cc., bien bouchée et tarée, introduire 0 cc. 5 de formaldéhyde; ajouter 100 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 6 gr. 5 par litre; mêler; verser 40 cc. d'azotate d'argent décimormal et 10 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  à 10 p. 100 dans une fiole jaugée de 200 cc.; filtrer et titrer au sulfocyanure l'excès d'argent dans 100 cc. Calculer les résultats.

A. D.

---

**Substitution des capsules de quartz à celles de platine pour l'analyse des vins.** — M. ARRAGON (*Journal suisse de pharmacie* du 4 novembre 1911). — On doit se servir, afin de se conformer aux méthodes officielles pour l'analyse des vins, de capsules de platine de dimensions déterminées. M. Arragon, de Lausanne, en collaboration avec M. Bonifazi, assistant au laboratoire cantonal, a cherché s'il ne serait pas possible de substituer les capsules de quartz à celle de platine pour le dosage indirect et direct de l'extrait et pour celui des matières minérales.

M. Arragon s'est servi, pour ses essais, de capsules en quartz opaque fournies par la maison Auer et Cie, de Zurich, et de capsules en quartz transparent de la maison Franz Wolff Burckhardt, de Seebach-Zurich; la forme de ces capsules était la même que

celle des capsules de platine normales ; le poids était de 25 à 30 gr. pour les capsules opaques et de 12 à 14 pour les capsules transparentes. Le poids de ces capsules, après chaque dosage, est resté invariable.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus avec les deux sortes de capsules :

	Extrait indirect	Extrait direct		Matières minérales	
		platine	quartz	platine	quartz
	p. 1.000	p. 1.000	p. 1.000	p. 1.000	p. 1.000
Vin blanc artificiel . . . . .	13,0	13,6	13,7	1,43	1,46
— naturel . . . . .	17,0	18,1	18,1	1,96	2,02
— naturel . . . . .	17,3	18,0	17,7	1,82	1,89
Vin rouge . . . . .	24,0	24,2	24,0	2,46	2,52
— . . . . .	19,7	20,2	20,5	1,90	1,92
— . . . . .	23,5	23,5	23,5	2,27	2,24
— . . . . .	23,8	23,6	23,3	3,06	3,14
— . . . . .	22,8	23,0	22,7	2,33	2,38
— . . . . .	24,0	23,9	24,0	2,39	2,44

Avec les capsules de quartz, les chiffres sont légèrement supérieurs, ce qui parle en faveur de ces capsules. La calcination est un peu plus lente, mais la perte en sels alcalins est plus faible.

Les capsules de quartz présentent le grand avantage d'être d'un prix très peu élevé.

**Analyse de la glycérine.** — (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2364). — La Convention allemande de la glycérine communique à la presse la note suivante :

« La Convention de la glycérine reconnaît que la méthode internationale de 1911 pour le dosage de la glycérine pure dans les glycérines brutes ou purifiées est celle qui s'approche le plus de la vérité; elle en recommande l'emploi autant que possible, et, dans ce but, elle invite ses adhérents à donner la préférence aux chimistes publics et aux laboratoires officiels qui appliquent ce procédé. »

Nous rappelons, à ce sujet, que nous avons donné la description complète de cette méthode dans les *Annales de chimie analytique*, juillet 1911, p. 267.

E. S.

**Dosage de la cantharidine.** — M. R. GAZE (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 9). — Le carbonate de sodium est le meilleur réactif pour alcaliniser les solutions de cantharidine. Dans l'essai de la teinture de cantharides, par exemple, on l'évapore au bain-marie après addition de carbonate de sodium ; le résidu sec est repris par un peu d'eau et épuisé par le chloroforme après addition d'acide chlorhydrique ; le résidu de l'évaporation du chloroforme est traité, au bout de douze heures, par l'éther de

pétrole, qui laisse la cantharidine insoluble ; cette dernière est purifiée par dissolution dans l'acétone, filtration et évaporation. Il n'y a pas à craindre de perte de cantharidine par volatilisation au bain-marie. La teinture au dixième ne contient que les  $\frac{3}{5}$  de la cantharidine des cantharides employées. L'huile de cantharides à  $\frac{3}{10}$  ne renferme que le tiers de la cantharidine totale ; on trouve, par exemple, 0,097 p. 100 d'huile, et, cependant, la même huile, saturée de cantharidine par digestion, ne dissout que 0,026 p. 100, ce qui tendrait à démontrer que les cantharides renferment une autre substance facilitant la dissolution de la cantharidine. Les essais pour doser la cantharidine dans les emplâtres n'ont pas donné de bons résultats, à cause de la difficulté de séparer la cire. A. D.

**Recherche microchimique, dans les fèces, de la cellulose digestible.** — M. J. AMANN (*Journal suisse de pharmacie* du 2 décembre 1911). — On admet que la cellulose n'est pas digestible, que les parois cellulaires épaissies, cutinisées, lignifiées ou subérisées ne sont plus digestibles, tandis que les jeunes parois cellulaires, non épaissies, peuvent être utilisées par un intestin fonctionnant normalement. Depuis longtemps, l'attention des cliniciens a été attirée sur les différences que présentent les matières fécales en ce qui concerne les restes de cellulose non digérés, dans les cas où la digestion intestinale est troublée. On a tenté de tirer parti, au point de vue du diagnostic fonctionnel de l'intestin, de la proportion plus ou moins considérable des résidus non attaqués par les sucs intestinaux.

L'examen microscopique simple ne permet que des appréciations fort imparfaites sur la quantité et la digestibilité des résidus cellulosiques. Quant aux réactifs chimiques, ils ont donné des résultats peu concluants. A défaut d'une méthode chimique permettant de séparer et d'évaluer dans les matières fécales la cellulose digestible, l'auteur a utilisé la réaction que donne le chlorure de zinc iodé, qui colore en violet la cellulose proprement dite, tandis qu'il donne une coloration jaune aux parois cellulaires lignifiées ou cutinisées. Mais, pour opérer dans de bonnes conditions, il convient de se servir d'un réactif suffisamment dilué. La coloration violette obtenue doit être considérée comme l'indice d'une transformation de la cellulose en un corps analogue à l'amidon, et cette transformation a lieu d'autant plus facilement que la membrane cellulosique est plus mince et plus jeune.

Voici la formule du réactif qu'emploie l'auteur :

Chlorure de zinc pur et anhydre. . . . .	10 gr.	»
Iodure de potassium. . . . .	2	— 50
Iode . . . . .	0	— 25
Eau distillée . . . . .	10	— »

On commence par délayer avec de l'eau une parcelle de matières fécales; on centrifuge, et l'on prend une très petite quantité du résidu contenu dans le tube de la centrifugeuse, qu'on porte sur une lame porte-objet; on mêle ce résidu avec une gouttelette du réactif ci-dessus, et l'on recouvre la préparation. Les parois cellulaires et les débris celluloseux non digestibles apparaissent colorés en jaune ou en brun, tandis que la cellulose digestible se colore en violet. L'amidon et les amylobactéries se colorent en bleu plus ou moins foncé.

On doit procéder à l'examen microscopique de la préparation dès qu'elle est faite.

D'après l'abondance des débris de cellulose digestibles, on apprécie sommairement le fonctionnement de l'intestin au point de vue de la digestion de cette catégorie d'hydrates de carbone.

---

**Essai du styrax purifié.**— (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 7). — Baume transparent sous une faible épaisseur, jaun-brunâtre, complètement soluble dans l'alcool et dans l'éther; au bain-marie bouillant, il ne doit pas perdre plus de 5p.100 de son poids en une heure; porté à l'ébullition avec un mélange d'acide sulfurique et de bicarbonate de potassium, il dégage l'odeur d'amandes amères.

*Indices d'acide et d'éther.* — Dissoudre 2gr.5 dans 20 cc. d'alcool; ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et titrer à la potasse alcoolique demi-normale. On ne doit pas employer plus de 8 cc. ni moins de 5cc.3 de solution alcaline, ce qui correspond à un indice d'acide de 60 à 90. Ajouter à la solution neutralisée 20cc. de potasse alcoolique demi-normale et chauffer à l'ébullition pendant une heure; titrer l'excès de potasse avec l'acide sulfurique demi-normal. La quantité de potasse absorbée ne doit pas être supérieure à 12cc.6 ni inférieure à 9cc. ce qui correspond à un indice d'éther de 100 à 140.

*Acide cinnamique libre et combiné.* — Evaporer l'alcool de la solution saponifiée et reprendre le résidu par 50 cc. d'eau; laver cette solution dans une boule à séparation avec 10 cc. d'éther et rejeter la couche étherée; aciduler la solution avec de l'acide sulfurique et épuiser par l'éther pour enlever l'acide cinnamique mis en liberté; évaporer la solution étherée et reprendre le résidu par 10 cc. d'eau distillée bouillante; filtrer à chaud; laisser refroidir à 15° et recueillir les cristaux d'acide cinnamique sur un filtre taré; répéter deux fois cette extraction et recueillir les cristaux; sécher à 100° et peser; ajouter 0 gr.03 comme correction de solubilité; on doit obtenir 0 gr.375 pour 2 gr.5, soit 15p.100 d'acide cinnamique libre ou combiné. A. D.

---

**Réactions microchimiques de la cocaïne et de quelques autres anesthésiques.** — M. E. H. HANKIN

(*The Analyst*, 1911, p. 2). — Comme on ne réussit pas toujours à caractériser la cocaïne à l'aide du permanganate de potassium, l'auteur recommande d'opérer de la manière suivante : on prend sur une lame porte-objet une goutte d'une solution concentrée de permanganate, qu'on dessèche ; on verse sur le résidu une goutte d'une solution très faible de cocaïne dissoute dans une solution concentrée d'alun ; on recouvre d'une lamelle, et l'on examine au microscope. Le permanganate de cocaïne formé se présente sous forme de fines lamelles, de couleur rouge pâle ; les cristaux de permanganate de tropacocaïne sont rouge foncé ; le permanganate de scopolamine cristallise difficilement ; avec l'eucaïne B et la stovaïne, on obtient des gouttelettes huileuses rougeâtres, mais pas de cristaux ; avec la novocaïne, l'holocaïne et la nirvanine, on obtient des précipités bruns et granuleux.

**Teneur en camphre des différentes parties du camphrier.** — Il résulte d'expériences faites à la Jamaïque et en Malaisie sur 3.500 arbres, pour la plupart âgés de 3 ans et demi, que les feuilles et les jeunes rameaux sont plus riches en camphre que le bois. Les jeunes rameaux et les feuilles donnent, par distillation, de 1 à 2 p.100 de produit, renfermant de 0,8 à 0,9 p.100 de camphre, et de 0,3 à 0,4 p.100 d'une essence dont on a pu extraire encore du camphre, ce qui fait un rendement d'environ 1 p.100.

Les branches âgées n'ont donné que 0,10 p.100 de produit, renfermant 0,06 p.100 de camphre et 0,01 p.100 d'essence.

On doit donc s'appliquer à obtenir des camphriers une formation abondante de feuilles.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Eléments de marchandises** (Dunod et Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). T. III, *Produits chimiques*, par J. SOX, professeur à l'École pratique de commerce et d'industrie de Dijon, et F. MARTIN, maître adjoint à l'École pratique de commerce et d'industrie de Dijon. 1 vol. de 100 pages, prix 2 francs. — T. IV, *Matières alimentaires*, par A. BROTTET, professeur à l'École pratique de commerce et d'industrie de Dijon, et D. ТОМБЕК, docteur ès sciences, ancien professeur du cours de marchandises à l'École supérieure pratique de commerce de Paris. 1 vol. de 184 pages, prix 2 fr. 50. — T. V, *Matières grasses, matières textiles, matières colorantes, produits divers*, par A. BROTTET et D. ТОМБЕК. 1 vol. de 271 pages, prix : 3 fr. 25. — Ces volumes, qui sont destinés aux Ecoles pratiques de commerce et d'industrie et rédigés conformément aux programmes du 29 août 1909, sont écrits avec une grande clarté. Ils renferment les

principes et les faits essentiels, ainsi que la partie pratique et commerciale dont la connaissance sera utile aux élèves de ces Ecoles.

---

**Défendez votre estomac contre les fraudes alimentaires**, par Francis Marre, chimiste expert du tribunal de la Seine. 1 vol. de 390 pages (H. Malet, éditeur, 93, rue de Rennes, Paris), prix : 4 francs. — M. Francis Marre a écrit ce volume pour guider et éclairer le consommateur dans le choix des produits alimentaires les plus courants.

La fraude des denrées et des boissons alimentaires est devenue pour ainsi dire scientifique : aussi faut-il souvent, pour la déceler, des techniciens habiles mettant, comme c'est le cas pour l'auteur de ce volume, leur science au service de la justice. Mais il est aussi certains caractères des produits falsifiés ou truqués que le consommateur peut apercevoir quand il est guidé par un homme de la compétence de M. Marre. Celui-ci a groupé une infinité de conseils pratiques et pour la plupart inédits, permettant à chacun d'acheter en connaissance de cause les aliments usuels. Il montre à ses lecteurs à quels indices on peut reconnaître un bon aliment ; il leur indique les signes manifestes qui permettent de discerner celui dont il ne faut pas faire emplette. et cela, qu'il s'agisse de pain, de viande, de poisson, de légumes, de fruits, d'huiles, de graisses, etc.

Ajoutons que M. Marre, avec sa grande habitude de la vulgarisation scientifique, a su rendre agréable à lire ce manuel qui aurait pu n'être qu'un exposé très insipide et peu attrayant. Nous pensons donc que ce livre rendra des services et sera bien accueilli des consommateurs désireux de s'instruire et des commerçants honnêtes heureux de se voir aidés et défendus.

---

**Bulletin scientifique et industriel Roure-Bertrand**, 3<sup>e</sup> série, n<sup>o</sup> 4, octobre 1911. — La première partie (travaux scientifiques) renferme une étude botanique des menthes cultivées, par MM. A. et E. G. Camus.

La deuxième partie (revue industrielle) renferme de nombreux renseignements sur diverses essences.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et huiles essentielles.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Prix proposés par la Société chimique de France et pouvant être décernés à l'assemblée générale de 1912.** — *Prix du Syndicat des huiles essentielles* (500 fr.) (Fondation Pillet). — Etude de la solubilité des huiles essentielles dans l'alcool éthylique ramené à divers degrés (de 30° à 95°).

Le Syndicat impose la condition que le prix ne pourra être accordé que pour un travail ayant été publié dans le *Bulletin*, en un ou plusieurs fragments.

*Prix de la Pharmacie centrale de France* (250 fr.) (Fondation

Buchet). — Etude d'un ou de plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel.

*Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques* (250 fr.). — Etude qui serait reconnue utile au développement de l'industrie des produits nettement pharmaceutiques (préparation économique d'un produit, recherche de sa pureté, des fraudes dont il est l'objet, etc.) (Secrétariat de la Chambre syndicale, 24, rue d'Aumale).

*Prix de la Chambre syndicale des corps gras* (Valeur du prix attaché à chacune des questions, 250 fr.). — 1<sup>o</sup> Etude des procédés permettant d'arrêter les modifications que subissent les graisses, aussitôt après l'abattage des animaux, et qui peuvent influencer le goût et l'odeur des *premiers jus* servant à la fabrication de l'oléomargarine.

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

Les procédés faisant l'objet de ces deux questions devront pouvoir, sans grands frais, être appliqués industriellement et ne pas soulever de critiques de la part de l'Inspection spéciale (Secrétariat de la Chambre syndicale, 40, rue du Louvre).

*Prix de la Chambre syndicale des grains et farines* (200 fr.). — Trouver un procédé pratique et rapide, basé sur une réaction chimique, pour reconnaître le degré de blutage d'une farine (Cette question offre un intérêt spécial pour le contrôle des farines présentées à l'apurement des comptes d'admission temporaire et des farines destinées à l'alimentation de l'armée et qui, en vertu d'une décision récente, doivent être blutées à 70 0/0) (Secrétariat de la Chambre syndicale, à la Bourse de Commerce).

*Prix de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris, en collaboration avec M. Houdard* (300 fr.). — 1<sup>o</sup> Rapport entre les différents extraits, c'est-à-dire extrait à 100°, extrait densimétrique, extrait dans le vide, l'extrait sec ayant pratiquement une très grande importance dans les transactions et dans l'interprétation de l'analyse.

2<sup>o</sup> Procédé nouveau pour le dosage de la glycérine dans les vins, et spécialement dans les vins sucrés.

3<sup>o</sup> Recherche de l'acide tartrique ajouté aux vins.

4<sup>o</sup> Méthode simple et générale pour découvrir les matières colorantes artificielles dans les vins.

5<sup>o</sup> Procédés et appareils nouveaux permettant un dosage plus rapide ou plus exact des éléments du vin (alcool, acide tartrique, tannin, glycérine, acides volatils, etc.) (Secrétariat de la Chambre syndicale, 2, rue du Pas-de-la-Mule).

La Chambre syndicale n'ayant pu, l'année dernière, décerner le prix entier, elle admet gracieusement que, dans le cas où le prochain travail serait d'une valeur indiscutable et jugé tel par la Commission de la Société chimique et par son Conseil d'administration, le prix de 500 francs pour 1909 pourrait être doublé.

*Prix Chevreul* (3.000 fr.). — Ce prix est destiné à encourager ou à récompenser des recherches faites dans le but d'obtenir un procédé industriel de préparation de la glycérine à partir d'autres produits que les corps gras.

Le prix de revient ne devra pas dépasser deux francs le kilo pour la *glycérine pure*.

Le mémoire n'aura pas besoin d'avoir été publié ; il sera soumis dans les conditions ordinaires à l'appréciation de la Commission des prix.

*Prix du groupement des fabricants de vernis* (500 fr.). — Ce prix sera décerné à l'auteur d'un procédé d'exécution facile, pouvant être utilisé à l'atelier et en dehors des installations d'un laboratoire de chimie, permettant, en se basant sur les définitions de l'essence de térébenthine commerciale données par M. le professeur Vèzes (1), de reconnaître :

(1) L'essence de térébenthine est le produit exclusif de la distillation aqueuse (distillation avec de l'eau ou de la vapeur d'eau non surchauffée) des sucres oléo-résineux provenant de diverses variétés de pins.

C'est un liquide incolore, parfois légèrement verdâtre ou jaunâtre, très fluide, d'odeur caractéristique.

L'essence de térébenthine commence à bouillir, sous la pression normale de 760 millim. de mercure, à une température comprise entre 152° et 156° et doit fournir à la distillation 80p.100 au moins de son poids au-dessous de 164°.

Elle doit être neutre ou peu acide, la limite d'acidité tolérée étant celle qui sature, vis-à-vis de la phtaléine du phénol, 1gr.5 de potasse pure (KOH) par kilogramme d'essence.

Elle doit être complètement exempte d'essences minérales, comme de tous autres produits ne provenant pas de la distillation aqueuse des sucres oléo-résineux des pins.

Elle peut contenir, par le fait même de sa fabrication, de petites quantités d'huile de résine et de colophane, dont la proportion totale ne peut dépasser 25p.100.

L'essence provenant du *Pinus maritima* (France, Espagne, Portugal) est lévogyre ; la rotation qu'elle imprime à la lumière polarisée, dans un tube de 100 millim. et pour la raie D, peut varier de — 29° à — 33° ; sa densité, mesurée à 25°, n'est jamais inférieure à 0,8575.

L'essence provenant du *Pinus halepensis* (Grèce, Algérie, Provence) est dextrogyre ; sa rotation, dans un tube de 100 millim. et pour la raie D, peut varier de + 38° à + 44° ; sa densité, mesurée à 25°, n'est jamais inférieure à 0,8550.

L'essence d'Amérique, provenant indistinctement de diverses sortes de pins (*Pinus palustris*, *Pinus heterophylla*, etc.), est tantôt dextrogyre, tantôt lévogyre ; la valeur absolue de sa rotation est également très variable, sans jamais dépasser les valeurs indiquées ci-dessus pour les essences d'Europe ; sa densité, mesurée à 25°, n'est jamais inférieure à 0,8560.

Nota. — On rencontre quelquefois des essences de térébenthine, sûrement exemptes de fraude, qui, provenant d'une fabrication défectueuse ou ayant vieilli au contact de l'air, sont plus acides ou plus riches en huile de résine et colophane que les essences pures définies ci-dessus, ou encore dont la densité s'élève par trop au-dessus des limites inférieures qui viennent d'être indiquées. Ces défauts déprécient l'essence et la rendent non marchande ; mais ce n'est que dans le cas où ils seraient trop exagérés pour pouvoir s'expliquer par les causes naturelles indiquées ci-dessus qu'il y aurait lieu de conclure à la fraude : il en sera ainsi si l'acidité, définie comme plus haut, dépasse 5 gr. de potasse pure par kilogramme, ou si la proportion totale d'adultérants normaux (huile de résine et colophane) dépasse 5p.100 ou enfin si la densité (mesurée à 25°) dépasse 0,8650 pour l'essence du *Pinus maritima* ou pour celle du *Pinus halepensis*, ou 0,8690 pour celle d'Amérique.

1<sup>o</sup> Dans l'essence essayée la présence des adultérants anormaux, et en particulier celle des dérivés du pétrole et celle de la benzine ;

2<sup>o</sup> De fixer la proportion des adultérants normaux dans une essence non fraudée.

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

Les candidats dont les travaux n'ont pas été publiés au *Bulletin* devront envoyer, avant le 1<sup>er</sup> mars 1912, deux exemplaires de leur mémoire aux bureaux de la Société, 44, rue de Rennes. L'un de ces exemplaires sera transmis au Syndicat intéressé.

Les travaux seront jugés par la Commission des prix, dans laquelle siègera, avec voix délibérative, le donateur ou le président du Syndicat donateur.

D'une façon générale, les Chambres syndicales donneront aux concurrents qui en feront la demande les renseignements et les échantillons nécessaires à leurs travaux.

Les récompenses accordées donneront droit au titre de Lauréat de la Société chimique de France.

---

**Distinction honorifique.** — L'imprimeur des *Annales de chimie analytique*, M. Barnéoud, de Laval, vient d'être promu *Officier de l'Instruction publique*; sa collaboration à l'œuvre que nous avons entreprise est trop importante pour que nous restions indifférents à cet heureux événement, au sujet duquel nous lui adressons nos cordiales félicitations.

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, 45, rue Turenne, Paris, 3<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

**CHIMISTE** spécialisé dans les industries agricoles et les engrais, muni de sérieuses références, désire situation. — S'adresser à M. Desnoullet, chimiste, Arleux (Nord).

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

---

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

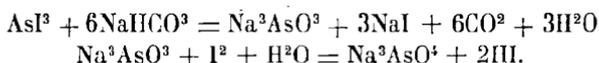
### Méthode de recherche, de séparation et de détermination de l'arsenic et de l'antimoine,

PAR M. GIUSEPPE BRESSANIN.

MM. Blattner et Brasseur ont appliqué à la recherche de minimes quantités d'arsenic contenues dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et  $\text{HCl}$  la méthode de Seybel et Wikander.

Pour  $\text{HCl}$ , ils opèrent sur 50 cc., contenus dans un vase de 125 cc. Si l'acide n'a pas la densité 20-22° Baumé, on le ramène à cette densité par addition d'acide sulfurique pur à 45° Baumé; on ajoute par petites quantités 5 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 30 p.100; on filtre au bout d'une minute sur l'amianté, et on lave avec quelques cc. d' $\text{HCl}$  contenant 10 p.100 de la solution d'iodure de potassium ci-dessus mentionnée; on dissout ensuite le précipité dans l'eau; on sursature avec le bicarbonate de sodium, et l'on titre avec une solution d'iode décime. On opère d'une manière analogue pour l'acide sulfurique en le ramenant à 45° Baumé. Afin d'empêcher l'action nuisible du plomb et de l'étain, MM. Seybel et Wykander conseillent d'opérer sur 25 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et d'ajouter 25 cc. d' $\text{HCl}$  pur. Le dosage se fait alors comme précédemment. Les acides analysés ne doivent pas contenir plus de 0,2 p.100 d'arsenic.

Le titrage de l'arsenic est fondé sur les réactions suivantes :



J'ai voulu contrôler cette méthode en me plaçant dans les conditions indiquées par les auteurs, et j'ai pu me convaincre que les résultats obtenus ne sont pas toujours satisfaisants.

Avec  $\text{HCl}$  concentré, il y a une perte de 2 p.100; en déterminant l'arsenic dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 45° Baumé, j'ai observé que les quantités trouvées coïncident avec celles calculées, et cette concordance se maintient en ajoutant  $\text{HCl}$ . La quantité de ce dernier acide ne doit cependant pas dépasser le tiers de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , car en le dépassant, on observerait un déficit,  $\text{HCl}$  dissolvant partiellement l'iodure d'arsenic.

Je dois faire aussi observer que le lavage du précipité avec  $\text{HCl}$  contenant de l'iodure de potassium est plus nuisible qu'utile, car, peu après la préparation du réactif, il se sépare facilement de

MARS 1912.

l'iode qui vient troubler le titrage. De plus, étant donnée la solubilité de l'iodure d'arsenic dans HCl, il se produit, par le lavage, une certaine perte, et j'ai aussi constaté que, pour la précipitation, 2 cc.5 et même moins sont suffisants, une quantité supérieure contribuant à la dilution de l'acide et amenant ainsi une dissolution partielle du précipité.

Pour doser l'arsenic dans HCl, j'opère de la manière suivante : j'ajoute, à une partie de cet acide, 2 parties de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pur à 45° Baumé.

Dans le cas de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , en l'absence du plomb et de l'étain, je fais la précipitation sans ajouter d'HCl.

Pour  $\text{SO}^4\text{H}^2$  commercial, j'ajoute un tiers d'HCl après avoir amené l'acide à 45° Baumé.

Le liquide de lavage est formé par 2 parties de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 45° Baumé et une partie d'HCl.

La détermination peut se faire aussi à 50° Baumé. Dans ce cas, on libère un peu d'iode, qui s'élimine facilement par lavage.

La solution d'iode que j'emploie est N/50.

Voici quelques chiffres trouvés :

Arsenic contenu dans 25 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2 = 0\text{gr}.03562$ .

Titrage en présence d'un tiers d'HCl :  $\text{As} = 0\text{gr}.03553$ .

Titrage en liqueur purement sulfurique :  $\text{As} = 0\text{gr}.03559$ .

On obtient déjà une opalescence jaune avec une solution sulfurique contenant 0 milligr.001 d'As par cc., tandis qu'avec le réactif de Bettendorff, il faut attendre pendant quelques heures ou chauffer au bain-marie avant d'observer une teinte brune à peine sensible.

MM. Blattner et Brasseur, dans leur mémoire, ne s'occupent pas de l'antimoine ; j'ai réussi à démontrer que la méthode donnée pour l'arsenic pouvait s'appliquer à l'antimoine.

J'ai préparé une solution titrée de tartrate d'antimoine et de potassium dans HCl concentré et une autre solution dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 45° Baumé ; la solution chlorhydrique avec le réactif à l'iodure de potassium n'a donné aucun précipité.

La solution sulfurique a précipité en jaune-orangé.

L'iodure d'arsenic et l'iodure d'antimoine diffèrent en ce que ce dernier est soluble dans HCl concentré, tandis que le premier est presque insoluble.

Si l'on ajoute, à la solution chlorhydrique contenant le réactif, du  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 45° Baumé, il se forme un trouble qui augmente avec la quantité de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ajoutée.

Le dosage de l'antimoine peut se faire ainsi : 50 cc. de la solution sulfurique sont additionnés de 2 cc.5 d'iodure de potassium,

afin de précipiter l'iodure d'antimoine; on traite le précipité comme dans le dosage de l'arsenic; on dissout, après lavage, le précipité dans une solution de sel de Seignette à 10 p.100. Le titrage a donné les résultats suivants :

Antimoine calculé pour 50 cc. = 0 gr.04368  
Antimoine trouvé pour 50 cc. = 0 gr.04280.

En augmentant la densité de l'acide, j'ai constaté que la concentration optima, pour la précipitation de l'iodure d'antimoine, est celle de 50° Baumé. Naturellement, à ce degré, on libère de l'iode, qu'on élimine par trois lavages avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 50° Baumé.

Etant donnée la manière différente dont se comportent les deux iodures vis-à-vis de HCl, j'ai pensé utiliser cette propriété pour leur recherche et leur dosage en procédant comme suit: on dissout la substance dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 50° Baumé, et l'on complète à un volume déterminé avec le même acide; on précipite dans une partie aliquote, sans addition d'HCl, l'iodure d'arsenic et l'iodure d'antimoine, et l'on titre le précipité.

L'iode absorbé dans ce titrage correspond à la somme des deux iodures.

Dans une autre portion, on précipite, après avoir ajouté un tiers d'HCl; on recueille le précipité, qu'on lave trois fois; on dissout; on neutralise et l'on titre.

Dans ces conditions, l'iode absorbé correspond exclusivement à l'iodure d'arsenic.

La différence entre le dosage précédent et ce dernier donne l'iode correspondant à l'antimoine.

En opérant sur 10 cc. d'une solution sulfurique à 50° Baumé contenant :

Arsenic . . . .	0 gr.035625
Antimoine . . . .	0 gr.0555

j'ai trouvé :

Arsenic . . . .	0 gr.0354
Antimoine . . . .	0 gr.0556

J'ai pensé à étendre cette méthode aux arséniate et aux antimoniate, pour lesquels manque une méthode simple et pratique.

Pour les composés antimoniques, il y a la méthode de Weller, et, pour les composés arséniques, celle de Bædeker et Brügelmann, celle de Franceschi, et celle de Rosenthaler.

*Détermination de l'arsenic dans l'arséniate de sodium. — 0 gr.3404*

d'AsO<sup>4</sup>HNa<sup>2</sup> + 7H<sup>2</sup>O ont été dissous dans 250 cc. de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> à 45° Baumé ; le dosage a été fait sur une partie aliquote.

L'arsenic calculé correspondait à 0 gr.0796,

L'arsenic trouvé correspondait à 0 gr.0795.

*Institut chimico-pharmaceutique  
et toxicologique de l'Université de Padoue.*

### Procédé pour différencier les infusions de thé de celles de maté,

Par M. Paul DE LYLLE, préparateur de thérapeutique et matière médicale  
à la Faculté libre de médecine et de pharmacie de Lille.

L'infusion de thé se distingue de celle du maté en ce qu'elle est brun pâle, tandis que celle du maté est jaune-verdâtre ; à l'aide des réactions suivantes, on peut encore différencier ces infusions :

RÉACTIFS EMPLOYÉS	RÉSULTATS	
	Avec le thé	Avec le maté
1) <i>Ammoniaque</i> .....	Coloration <i>rouge</i> .	Coloration <i>verte</i> .
2) <i>Azotate mercurique en solution</i> .....	Précipité <i>brun</i> abondant.	Précipité <i>vert</i> abondant.
3) <i>Eau de chaux</i> .....	Précipité <i>brun</i> abondant.	Précipité <i>vert</i> léger.
4) <i>Iodomercurate de K (solution)</i> .....	Précipité <i>gris</i> foncé.	Précipité <i>vert</i> .
5) <i>Lessive de soude</i> ....	Coloration <i>jaune</i> .	Coloration <i>verte</i> accentuée.
6) <i>Mixture magnésienne</i> .....	Précipité <i>brun</i> .	Coloration <i>verte</i> forte
7) <i>Nitrate d'argent (solution)</i> .....	Précipité <i>rouge</i> foncé.	Précipité <i>noir</i> .
8) <i>Perchlorure de fer étendu</i> .....	<i>id.</i>	Précipité <i>vert</i> foncé soluble dans l'acide acétique.
9) <i>Phénolphtaléine en solution</i> .....	Précipité couleur <i>café au lait</i> .	Précipité <i>vert</i> laiteux.
10) <i>Sous-acétate de plomb liquide</i> .....	Précipité couleur <i>café au lait</i> abondant.	Précipité <i>vert</i> laiteux abondant.
11) <i>Sulfate de zinc en solution</i> .....	<i>Trouble</i> .	Coloration <i>verte</i> accentuée et précipité <i>brun</i> .

## Procédé d'extraction et de dosage des alcaloïdes dans les sirops et divers liquides sucrés,

Par M. E. KOHN-ABREST.

Lorsqu'on agite une solution hydroalcoolique de sucre avec du carbonate de potasse, ce sel, en déshydratant l'alcool, entraîne la précipitation du sucre, qui reste englobé dans le carbonate de potasse; l'alcool, qui est insoluble dans les solutions aqueuses très concentrées de ce sel, se sépare et remonte à la surface (1).

J'ai utilisé cette propriété du carbonate de potasse pour l'extraction et le dosage des alcaloïdes contenus dans des sirops ou potions sucrées. La prise d'essai du liquide est additionnée de quatre fois son volume d'alcool absolu et d'environ son poids de carbonate de potasse solide; on agite énergiquement le mélange à plusieurs reprises, en délayant autant que possible le sel dans le liquide; après un repos de 12 heures environ, le sucre se trouve complètement incorporé dans la masse légèrement pâteuse du carbonate de potasse; l'alcool qui surnage renferme en solution la totalité de l'alcaloïde à l'état de base libre.

Lorsqu'il s'agit de liquides sucrés de densité faible (1,15 à 1,20 environ), toute trace de sucre a disparu de l'alcool. Avec des sirops plus concentrés ( $D = 1,3$ ), il est préférable, pour faciliter le départ complet du sucre, d'employer, pour l'essai, de l'alcool plus ou moins dilué, au lieu d'alcool absolu. On devra donc évaluer la densité du liquide avant toute opération.

On décante l'alcool; on le filtre et on le distille; le résidu obtenu, généralement très faible, est repris par un peu d'alcool absolu; on filtre; on évapore de nouveau; le résidu est repris à son tour par 10 à 15 cc. de chloroforme bouillant; on évapore la solution chloroformique filtrée. Le résidu final est transformé en sel par dissolution dans  $\text{HCl}$ ; on évapore à siccité la solution, et on laisse cristalliser le chlorhydrate obtenu.

On obtient ainsi des chlorhydrates d'alcaloïdes sensiblement purs et correspondant à la totalité de l'alcaloïde contenu primitivement dans le liquide sucré.

J'ai appliqué avec succès ce procédé à l'extraction de la *morphine*, extraction pour laquelle les procédés généralement employés donnent des résultats peu satisfaisants.

Les essais faits à ce sujet ont porté sur des potions sucrées

(1) M. J. Ogier a indiqué la propriété de l'alcool d'être insoluble dans les solutions aqueuses de carbonate de potasse, pour sa séparation et son dosage dans les liquides alcooliques (OGIER, *Traité de chimie toxicologique*, page 211).

qui renfermaient 0,015, 0,16 et 0,20 p.100 (1) de chlorhydrate de morphine.

Voici les détails d'une expérience : 20 gr. d'un liquide sucré de densité 1,15 ont été additionnés de 0gr.040 de chlorhydrate de morphine, de 70cc. d'alcool absolu et de 25 gr. de carbonate de potasse ; le tout a été introduit dans un tube à essais bouché au liège ; après agitation et repos pendant une nuit, le résidu laissé par l'alcool est de 0 gr.15.

Après la purification indiquée ci-dessus, on trouve un résidu cristallisé de chlorhydrate de morphine de 0 gr.04, qui, ainsi que le montre le dosage volumétrique par l'iodure de potassium, est constitué entièrement par du chlorhydrate de morphine.

Ce procédé a encore été essayé avec des sirops dans lesquels on avait dissous des alcaloïdes comme : *codéine, quinine, strychnine, atropine*, et a donné des résultats intéressants. Il paraît donc s'appliquer aux alcaloïdes généralement usités.

### **L'analyse des eaux-de-vie dans le cas particulier où l'on ne dispose que d'échantillons de volume très réduit,**

Par M. X. ROCQUES,

Chimiste-expert du tribunal de la Seine (2).

Pour l'analyse des eaux-de-vie, il est utile de disposer d'un volume de liquide d'un demi-litre au moins. Ce volume est même à peine suffisant lorsque le degré alcoolique du spiritueux est très faible.

Il arrive cependant quelquefois que les inspecteurs du service de la répression des fraudes, chargés d'effectuer les prélèvements, ne peuvent prélever quatre échantillons mesurant chacun 500 cc. C'est le cas notamment lorsqu'ils veulent prélever des spiritueux contenus dans une bouteille en vidange. J'ai eu l'occasion de faire des expertises dans ces conditions. Il s'agissait de contrôler la nature d'une eau-de-vie de marque ; le prélèvement comportait par conséquent deux échantillons qu'il s'agissait de comparer. L'un des échantillons, pris sur les bouteilles cachetées, pouvait avoir le volume réglementaire, puisqu'il suffisait de déboucher trois bouteilles cachetées (dont le volume est de 750 cc. quand il s'agit de Cognac), d'en mélanger le contenu et de remplir avec ce mélange quatre bouteilles d'un demi-litre chacune. Mais l'échantillon prélevé sur la bouteille en vidange était néces-

(1) Je ferai remarquer que l'iodure de potassium ioduré ne détermine pas de précipité très appréciable dans un sirop dont la teneur en chlorhydrate de morphine est inférieure à 0,05 p.100.

(2) *Annales des falsifications* de décembre 1911.

sairement réduit, puisque, même en supposant la bouteille presque entièrement remplie, il n'était que de 700 cc. :  $4 = 175$  cc. Si la bouteille est un peu moins pleine, le prélèvement peut n'être que de 100 cc. et même moins.

Peut-on, dans ces conditions, effectuer une analyse suffisamment précise pour qu'elle puisse servir de base à une action judiciaire ?

Voici comment je conseille d'opérer : on détermine d'abord le degré alcoolique apparent, puis on mesure le volume total du liquide (soit  $V$  ce volume) ; on en prélève 10 cc. au moyen d'une pipette propre et sèche, et, sur ces 10 cc., on détermine l'acidité totale ; on verse ensuite dans un ballon de 200 à 300 cc. la totalité du spiritueux (c'est-à-dire le volume  $V - 10$  cc. et la prise d'essai ayant servi à doser l'acidité).

Comme le degré alcoolique est, dans le cas que nous considérons, toujours (ou presque toujours) inférieur à  $50^{\circ}$ , et même quelquefois inférieur à  $40^{\circ}$ , il n'y a pas lieu d'ajouter d'eau pour effectuer la distillation. On distille, et l'on recueille les  $9/10$  du volume primitif  $V$  ; on détermine le degré alcoolique, et, après avoir fait la correction relative à la température, on retranche  $1/10$  du chiffre trouvé. On a ainsi le degré alcoolique réel du spiritueux.

On peut déterminer l'extrait sur le résidu de la distillation ; il suffit d'amener celui-ci au volume  $V$  et de retrancher du résultat obtenu la quantité d'alcali utilisée pour le titrage de l'acidité.

Sur le produit de la distillation, on détermine ensuite les éthers et les alcools supérieurs de la manière suivante : on calcule le volume  $V'$  de liquide à prendre pour que celui-ci contienne 33cc.33 d'alcool absolu ; on mesure aussi exactement que possible ce volume  $V'$  du spiritueux distillé, et on l'introduit dans un ballon de 250 cc. ; on effectue alors le dosage des éthers ; pour cela, on ajoute une très petite quantité de phénolphtaléine en poudre ; on sature les acides libres avec la liqueur de soude  $N/10$  ; on ajoute ensuite 15 cc. de liqueur alcaline  $N/10$ , et l'on porte à une douce ébullition pendant une heure au réfrigérant ascendant ; on titre ensuite en retour au moyen de  $SO^{\circ}H^2$   $N/10$ .

Une fois le dosage des éthers terminé, on ajoute dans le même ballon le phosphate d'aniline, puis on effectue la condensation des aldéhydes en chauffant pendant une heure à une douce ébullition au réfrigérant ascendant ; on laisse refroidir et l'on distille ; on recueille exactement 50 cc. de liquide distillé dans un petit ballon jaugé, propre et sec. Ces 50 cc. marquent  $66^{\circ}7$  à l'alcoomètre et renferment les alcools supérieurs ; on y effectue le dosage de ceux-ci à la manière ordinaire.

On a soin d'analyser en même temps le spiritueux servant de type de comparaison, en employant le mode opératoire ci-dessus, de manière que les résultats soient obtenus dans des conditions aussi identiques que possible et puissent, par conséquent, donner plus de rigueur à l'examen comparatif.

Comme on le voit, il suffit de 83cc.4 d'eau-de-vie à 40° pour effectuer les dosages ci-dessus ; en comptant les pertes résultant des deux déterminations du degré alcoolique, on voit que 90 à 100 cc. d'eau-de-vie à 40° suffisent pour faire une analyse. Si l'échantillon mesure 20 à 25 cc. de plus, on peut même effectuer le dosage des aldéhydes et celui du furfurool, qui n'exigent que 10 cc. chacun, et, comme on peut, sur le résidu de la distillation, déterminer l'extrait et l'acidité fixe, on voit qu'avec un volume très réduit (125 cc.) on peut effectuer l'analyse complète d'un spiritueux.

Il est évident que cette technique n'est à conseiller que dans le cas tout particulier où il est matériellement impossible de prélever des échantillons de 500 cc.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**L'acide sulfureux dans les vins blancs.** — M. MESTRE (*Annales des falsifications* de mai 1911). — L'auteur a voulu élucider quelques points relatifs, soit au côté technique du sujet, soit au projet de réglementation nouvelle de l'emploi de l'acide sulfureux en viticulture, soumis aux délibérations de la Commission technique permanente de recherches et de contrôle des procédés d'analyse pour l'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905.

Son étude se divise en deux parties consacrées :

*La première, à la documentation chimique et œnologique qu'il a pu constituer sur la matière, par ses moyens personnels.*

*La deuxième, à l'interprétation de cette documentation et à la discussion du projet de réglementation annoncé.*

*Première partie.* — Au cours du deuxième trimestre de 1910, M. Mestre a analysé :

1° 103 échantillons de vins blancs de la Gironde, des années 1893, 1900, 1901, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, représentant la hiérarchie complète des crus de ce département, depuis les châteaux les plus célèbres jusqu'aux « artisans », et prélevés par lui-même dans les chais de leurs propriétaires, où ils se trouvaient, les uns en bouteilles, les autres en barriques.

2° 34 échantillons de vins sans indication de millésime, prélevés dans les chais du commerce, où ils sont gardés et élevés

avec les plus grands soins, suivant les traditions séculaires de la viticulture régionale.

M. Mestre a dosé : l'alcool, l'extrait sec, le sucre réducteur, l'acidité totale, l'acide sulfureux libre, l'acide sulfureux total par le procédé Ripper, l'acide sulfureux total par le procédé Haas, les sulfates (en sulfate neutre de potasse) par la voie pondérale.

Il a déterminé la rotation, en degrés saccharimétriques, suivant les indications de M. Blarez.

Il a calculé le degré d'alcool total (alcool dosé + alcool en puissance obtenu en divisant par 18 le quantum de sucre réducteur au litre); le rapport  $\frac{P}{\alpha}$ ; le rapport  $\frac{SO^2}{P}$ , qui mesure l'exigence du milieu en  $SO^2$ , en la ramenant à ce qu'elle serait pour 1 gr. de sucre; la dose de  $SO^2$  libre après la correction; la dose de  $SO^2$  total Ripper après correction; les doses de  $SO^2$  combiné avant et après correction, par litre; les doses de  $SO^2$  combiné, avant et après correction, p.100 de  $SO^2$  total.

La correction à laquelle il vient d'être fait allusion consiste à diminuer  $SO^2$  libre et  $SO^2$  Ripper trouvés au dosage, de  $SO^2$  correspondant à l'iode absorbé par le moût ayant fourni le vin. Depuis 1906, l'auteur l'applique dans toutes ses analyses. Elle est analogue à la « tare » qu'on a coutume de pratiquer dans l'examen analytique des jus de betteraves, au point de vue de l'établissement de la teneur exacte en  $SO^2$  de ces jus. La correction que M. Mestre a adoptée pour les vins blancs issus de raisins surmaturés du sud-ouest de la France est de 14 milligr. par litre. Ce chiffre représente la moyenne qui lui a été fournie, en diverses années, par ses essais (1).

Les résultats de ces analyses sont consignés dans un tableau spécial.

D'autres tableaux montrent : les teneurs en soufre des diverses parties d'une mèche soufrée; les doses d'acide sulfurique de combinaison qui peuvent se trouver dans les moûts soumis à l'action de l'acide sulfureux formé par combustion du soufre opérée dans le dispositif dit « mutoise »; les chiffres fournis par plusieurs centaines de dosages d'acide sulfureux, de sulfates et d'autres éléments, ayant porté sur de nombreuses unités de plusieurs séries de moûts et de vins sulfités, et qui caractérisent les phases de diverses fermentations étudiées dans la pratique professionnelle de l'auteur, et celles de la transformation de l'acide sulfureux au sein des liquides fermentés, conservés en chais.

Particularités à noter : sauf ceux des années antérieures à 1906, tous les vins analysés sont, tant chez les producteurs que chez les commerçants ayant à les mettre en valeur, logés, non en

(1) Les résultats de ces essais ont été communiqués par M. Mestre successivement aux Congrès de Bordeaux (1907), de Paris (Association des chimistes) (1908, 1909, 1910).

bouteilles, mais en barriques ou en foudres ; ils se trouvent, par conséquent, en période de développement, et non prêts encore pour l'expédition ; ils sont soumis, de ce chef, à de périodiques traitements d'entretien, parmi lesquels figurent, en première ligne, les méchages répétés.

*Deuxième partie.* — De l'examen et de la comparaison de ces multiples essais se dégagent les enseignements et conclusions que voici :

I. — Les limites entre lesquelles oscillent les teneurs en  $SO^2$  des vins analysés sont très larges. En effet, en ce qui concerne l'acide sulfureux total, la teneur maxima égale 535 milligr., quand le minimum égale 23 ; relativement à l'acide sulfureux libre, le maximum égale 160, quand le minimum égale 11,50.

Le maximum de richesse en  $SO^2$  total est fourni par un vin de l'Entre-Deux-Mers de la récolte de 1907, pris à la propriété, dont la richesse en  $SO^2$  libre est de 69 milligr.

Le maximum de richesse en  $SO^2$  libre est fourni par un vin de Graves de 1907, de grand cru, dûment authentifié, dont, au surplus, la richesse en  $SO^2$  total est de 348 milligr., c'est-à-dire supérieure aux maxima (320, 208, 318, 345) de certains grands vins liquoreux des années 1900, 1901, 1903, 1904, 1905 récoltés sur la rive gauche de la Garonne, et égale au maximum (348) fourni par un grand vin, liquoreux aussi, récolté sur la rive droite.

Voilà donc des spécimens de deux classes de vins secs, pris à la propriété, qui se présentent respectivement avec les doses de  $SO^2$  total et de  $SO^2$  libre les plus élevées qu'il ait été donné à l'auteur de rencontrer.

On relève, en outre, que les échantillons figurant sous la rubrique « sans millésime », et qui représentent des types de vins émanant du commerce, dont certains, du reste, valent de grands prix, ne sont, dans l'ensemble, ni plus ni moins sulfités que les échantillons émanant directement de la propriété. C'est là une constatation qui est à retenir.

II. — Sur le chapitre des rapports qui lient, d'une part, les doses d'acide sulfureux combiné à celles d'acide sulfureux total, et, d'autre part, les doses d'acide sulfureux total aux doses de sucre réducteur, on voit :

1<sup>o</sup> Que, pour une classe de vins donnée, il n'existe pas de relation précise entre le quantum de l'acide sulfureux combiné et celui de l'acide sulfureux total, et partant entre le quantum de l'un des deux et celui de l'acide sulfureux libre ;

2<sup>o</sup> Que les proportions centésimales d'acide sulfureux les plus élevées ne paraissent pas nécessairement fournies par les vins les plus liquoreux ;

3<sup>o</sup> Et même que les vins non liquoreux peuvent exiger plus d'acide sulfureux que les vins liquoreux, et posséder plus que ces derniers la propriété de faire passer cet agent de la forme libre à la forme combinée. C'est le cas des vins de Graves « secs » ; c'est le cas aussi des vins de l'Entre-Deux-Mers « secs », acides et à faible degré alcoolique.

Ces deux derniers points sont tout particulièrement mis en relief dans le travail de M. Mestre. En rapprochant, en effet, les uns des autres, les résultats consignés dans l'un des tableaux, on voit que, sur les 137 vins analysés, 80 environ, appartenant à la classe des vins liquoreux, se présentent 10 fois, soit 12 fois et demie sur 100, avec une proportion de SO<sup>2</sup> combiné, pour 100 de SO<sup>2</sup> total, supérieure à 90, tandis que, dans la classe des vins secs, 51 vins se présentent 24 fois, soit 47 fois sur 100, avec le même caractère.

D'autre part, si, afin de mesurer l'exigence en SO<sup>2</sup> total de chacun des types étudiés, on la ramène à ce qu'elle serait pour l'unité de poids du sucre, en divisant le nombre de milligr. de SO<sup>2</sup> par le nombre P de grammes de sucre réducteur que contient le litre de vin, ce qui donne le rapport  $\frac{SO^2}{P}$ , on trouve que les plus fortes expressions de SO<sup>2</sup> par gramme de sucre sont loin de répondre aux richesses saccharines les plus élevées. Il convient de faire remarquer, à ce propos, qu'il existe une corrélation étroite entre la capacité de combinaison d'un vin blanc pour l'acide sulfureux et sa tendance à la « madérisation ».

III. — La comparaison des résultats des dosages de SO<sup>2</sup> total par la méthode Ripper et des dosages par la méthode Haas montre que, sur 132 vins, trois accusent une différence en plus à l'actif de la méthode Haas; 129, une différence en plus à l'actif de la méthode Ripper.

98 fois sur 100, la méthode Ripper donne donc des rendements en SO<sup>2</sup> total supérieurs à ceux de la méthode Haas. Supérieurs de combien? C'est ce qu'il est aisé de voir dans les relevés que voici :

Désignation des produits	SO <sup>2</sup> total (Haas) en milligr. par litre	Ecart noté au dosage			Ecart rapportés à 100 de SO <sup>2</sup> Haas		
		Maxim.	Minimum	Moyen.	Maxim.	Minim.	Moyenne
Ensemble de 132 vins	254	71 (vin n° 130 avant SO <sup>2</sup> Haas 378)	3 (vin n° 47 avant SO <sup>2</sup> Haas 392)	23,54	37,20	0,76	10,789
Vins de 1893...	48,50	18	7	12,50	29,03	20,00	24,50
— 1900...	245,00	28	22	25,00	16,47	6,80	11,63
— 1901...	238,00	37	19	26,33	17,78	7,28	11,68
— 1903...	307,00	28	28	28,00	9,12	9,12	9,12
— 1904...	230,00	70	14	30,50	29,70	4,40	13,65
— 1905...	310,00	26	20	22,33	7,63	6,45	7,19
— 1906...	255,00	36	5	20,73	19,60	1,43	10,22
— 1907...	327,00	37	3	23,90	20,00	0,76	8,90
— 1908...	236,00	42	11	25,14	31,31	2,55	12,75
— 1909...	145,00	42	3	18,40	37,20	1,92	15,79
sans millésime...	262,00	71	7	25,55	27,71	1,17	9,64

C'est la confirmation des observations faites par plusieurs chimistes. En calculant, par exemple, les écarts existant entre les résultats des dosages de SO<sup>2</sup> total par les deux méthodes, dans le travail de MM. Gayon, Blarez et Carles, de 1909, on trouve :

Pour neuf vins de 1904. . .	{ écart maximum : 87 — minimum : 16 — moyen : 61	soit 0/0 de SO <sup>2</sup> Haas :	{ maximum : 52,47 minimum : 15,83 moyenne : 33,88
Pour trois vins de 1905. . .	{ écart maximum : 77 — minimum : 65 — moyen : 70	soit 0/0 de SO <sup>2</sup> Haas :	{ maximum : 36,90 minimum : 21,10 moyenne : 34,02
Pour quinze vins de 1906.	{ écart maximum : 67 — minimum : 26 — moyen : 50	soit 0/0 de SO <sup>2</sup> Haas :	{ maximum : 38,69 minimum : 10,89 moyenne : 25,33
Pour seize vins de 1907. . .	{ écart maximum : 72 — minimum : 14 — moyen : 43	soit 0/0 de SO <sup>2</sup> Haas :	{ maximum : 44,02 minimum : 10,34 moyenne : 21,20

Naturellement, la correction que M. Mestre propose, comme nous l'avons vu plus haut, fait baisser sérieusement les taux de ces écarts. Elle donne ainsi plus de précision aux renseignements fournis par le dosage effectué suivant la méthode Ripper. M. Mestre estime, toutefois, que cette dernière ne doit pas être utilisée pour faire autre chose que des analyses de triage et que, en matière d'expertise judiciaire, le procédé de Haas est le seul qu'on doit employer pour la fixation du quantum de SO<sup>2</sup> total d'un vin, parce qu'il donne les résultats les plus précis (1).

(A suivre).

**Conférence internationale pour l'étude des moyens propres à réaliser l'unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires** (*Annales des falsifications* de janvier 1912). — La Conférence internationale d'unification des méthodes d'analyses des produits alimentaires s'est réunie à Paris, le lundi 27 juin 1910, au ministère des Finances.

Les pays suivants y étaient représentés : Angleterre, Argentine, Belgique, Bulgarie, Chiné, Danemark, Grèce, Hollande, Hongrie, Italie, Mexique, Norvège, Portugal, Suède, Suisse et Uruguay.

Voici quel était le programme de ses travaux :

#### I. — Unification de la présentation des résultats d'analyse.

1<sup>o</sup> Etablissement d'un système uniforme d'unités pour exprimer :

Les températures et les pressions (températures de fusion, de solidification, d'ébullition, points critique, cryoscopique, etc.) ;

(1) M. Filaudeau a trouvé cependant, 24 fois sur 35, des différences en plus à l'actif du procédé Haas, mais en opérant sur des vins de Champagne (*Annales des falsifications*, 1910). Il serait à désirer que les essais de dosage de SO<sup>2</sup> total par les deux méthodes Ripper et Haas, dans les vins de Champagne, fussent multipliés.

C. M.

Le poids, la densité, le volume, le titre alcoométrique ;  
L'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire ;  
L'acidité et l'alcalinité des solides et des liquides ;  
La quantité de sucres réducteurs ;  
La quantité d'éthers, d'aldéhydes, d'alcools supérieurs, etc. ;  
L'indice d'iode, de brome, etc. ;  
Le volume ou le poids de substance auquel doivent être rapportés les résultats de l'analyse ;

2<sup>o</sup> Dans le cas où la Conférence reconnaîtrait l'impossibilité d'adopter un système uniforme, elle établirait un tableau de correspondance entre les unités actuellement employées par les laboratoires des divers pays.

## II. — Unification des méthodes d'analyse.

Un accord s'étant établi sur la façon dont les résultats d'analyse doivent être exprimés, quelle qu'ait été la méthode employée, la Conférence établira un programme d'étude comparative des diverses méthodes analytiques, en vue de permettre, ultérieurement, une entente internationale pour l'adoption :

Soit d'une méthode unique pour l'analyse de chaque produit ;

Soit de plusieurs méthodes.

Une table de correspondance des résultats serait alors établie entre ces méthodes, pour passer de l'une à l'autre.

### Résultat des délibérations.

I. Les membres de la Conférence internationale réunie à Paris, le 27 juin 1910, sont tombés d'accord pour reconnaître que l'unification des méthodes d'analyse des matières alimentaires comporte, en premier lieu, l'unification de la présentation des résultats d'analyse, conformément aux règles tracées ci-après.

II. La Conférence exprime le vœu que le gouvernement français prenne l'initiative de l'étude d'un projet de création d'un Bureau international permanent, avec laboratoires annexés.

Ces laboratoires auraient pour but l'étude des méthodes d'analyse des substances alimentaires, en vue de leur unification possible, ainsi que l'établissement des tables de concordance qui seraient reconnues nécessaires.

La Conférence exprime, en outre, le vœu que le gouvernement français soumette, dans le plus bref délai possible, le projet de cette création à tous les Etats représentés à la Conférence de Paris.

III. Les délégations prennent l'engagement de recommander aux autorités compétentes de leur pays l'adoption des mesures préconisées par la Conférence.

Elles émettent le vœu qu'une Convention internationale apporte une sanction à leurs décisions et que, notamment, des mesures soient prises, dans les pays représentés, à l'effet de rendre général l'usage du mode de représentation des résultats d'analyse adopté par la Conférence.

### Règles pour l'unification de la présentation des résultats d'analyse.

NOTATION. 1. — Les notations doivent être celles qui ont été adoptées par le Comité international des poids et mesures.

Les poids atomiques doivent être ceux qui sont établis par la Commission internationale des poids atomiques.

MASSE. QUANTITÉ DE MATIÈRE. 2. — Conformément à la définition donnée par les Conférences générales internationales des poids et mesures, et insérée dans les lois des pays qui ont adhéré à la Convention du mètre, l'unité pratique, pour les pesées, est le gramme, millième partie du kilogramme international.

3. — Pour les produits dont on évalue la quantité par des pesées, on doit indiquer les résultats de l'analyse donnant la composition en grammes ou en milligrammes, pour 100 grammes du produit. Ces résultats sont indiqués ainsi :

$g \text{ } ^0/0 \text{ g.}$	<i>ou</i>	$mg \text{ } ^0/0 \text{ g.}$
$g/100 \text{ g.}$	<i>ou</i>	$m/100 \text{ g.}$
$g. \text{ p. cent g.}$	<i>ou</i>	$mg. \text{ p. cent g.}$

Lorsque les résultats sont rapportés à 100 grammes du produit desséché, cette particularité doit être expressément indiquée.

Simultanément, les résultats peuvent être donnés d'une façon différente.

VOLUME. 4. — L'unité de volume est le litre, volume du kilogramme d'eau pure dans les conditions définies par les Conférences générales internationales des poids et mesures ; l'unité pratique des mesures de volume est le centimètre cube, sensiblement égal à la millième partie du litre.

5. — A la température de  $t^0$ , le litre est représenté par le volume de  $g$  grammes d'eau distillée pesée dans l'air avec des poids en laiton. Une table donnant  $g$  pour diverses températures est annexée à la présente décision.

6. — Pour les produits qui se mesurent au volume, on doit indiquer les résultats de l'analyse donnant la composition en grammes ou en milligrammes, par litre du produit :

$g/L$  ou  $mg/L$

Simultanément, les résultats peuvent être donnés d'une façon différente.

TEMPÉRATURE. 7. — Les températures doivent être rapportées à l'échelle normale adoptée par les Conférences générales internationales des poids et mesures, c'est-à-dire à l'échelle centigrade du thermomètre à hydrogène ayant pour points fixes : la température de la glace fondante ( $0^0$ ) et celle de la vapeur d'eau distillée en ébullition ( $100^0$ ) sous la pression atmosphérique normale.

Autant que possible, les points d'ébullition doivent être indiqués après avoir subi les corrections habituelles. Dans ce cas, ils doivent être suivis du signe (Corr.).

MESURES CALORIMÉTRIQUES. 8. — Les résultats thermo-chimiques doivent être exprimés en grandes calories, avec le signe : Gr. cal. (quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré centigrade la température de 1.000 grammes d'eau).

PRESSION. 9. — Les pressions doivent être indiquées en millimètres de mercure à  $0^0$  et dans les conditions normales de la pesanteur.

DENSITÉ. 10. — La densité est le rapport de la masse d'un volume donné d'un corps à la masse d'un même volume d'eau distillée à  $4^0$  et à la pression normale.

11. — En raison de ce que la plupart des tables donnent des chiffres obtenus à 15°, par rapport à l'eau à 15°, les densités sont pratiquement rapportées à ces conditions (solutions alcooliques; solutions des divers acides; huiles, essences, notamment).

Exception est faite pour les matières grasses solides; mais la température  $T$  à laquelle leur densité aura été prise, ainsi que la température  $t$  de l'eau à laquelle la densité est rapportée, devront être indiquées sous la forme suivante:  $T/t$ . Exemples: 100°/15°-40°/40°, etc.

12. — Les densités ne doivent pas être données en unités arbitraires (degrés Baumé, Tessa, Cartier, etc.).

13. — La teneur en alcool des liquides alcooliques doit être indiquée en grammes d'alcool, soit par litre, soit par 100 cm<sup>3</sup>, et, simultanément, en volumes d'alcool conformément aux usages du pays, mais de préférence en volumes d'alcool absolu contenus dans 100 volumes du liquide analysé (degré alcoométrique centésimal)

INDICE DE RÉFRACTION. 14. — Les déviations réfractométriques doivent être exprimées en indice de réfraction par rapport à l'air, pour la raie D, à la température de 25°, mais, pour les graisses, à la température de 40°.

Toutefois, dans le cas où il serait impossible d'opérer aux températures de 25° ou de 40° ci-dessus indiquées, l'indice peut être pris à une autre température  $T$ , mais celle-ci doit être indiquée sous la forme: Indice ( $T$ ).

DÉVIATION POLARIMÉTRIQUE 15. — La déviation polarimétrique doit être donnée en degrés d'arc, avec fraction centésimale, pour le tube de 20 centimètres, à la température de 20°, par rapport à la lumière jaune (D).

Pour les solides, on doit indiquer la nature du dissolvant et la concentration de la solution.

ACIDITÉ. 16. — Quelle que soit la nature des acides (fixes ou volatils, libres ou partiellement combinés), l'acidité doit être exprimée par le nombre de centimètres cubes de liqueur normale, décime ou centime, correspondant à 100 grammes de substance ou à 1 litre de liquide, en employant la notation: cm<sup>3</sup> N, cm<sup>3</sup> 1/10 N, cm<sup>3</sup> 1/100 N.

En ce qui concerne les beurres et les graisses, l'acidité doit être rapportée à 100 grammes de la matière grasse.

Simultanément, les résultats peuvent être donnés en grammes d'acide acétique, tartrique, malique, etc., suivant la nature du produit, ou, arbitrairement, en acide sulfurique ou de toute autre façon.

En outre, le nom de la méthode employée et celui de l'indicateur doivent être mentionnés, lorsque leur choix est de nature à influencer sur les résultats.

17. — L'indice de saponification doit être exprimé en centimètres cubes de liqueur normale correspondant à 100 grammes de matière grasse.

Il peut être accompagné de l'indication du nombre de Kottstorfer.

ALCALINITÉ. 18. — Quelle que soit la nature des bases, l'alcalinité doit être exprimée par le nombre de centimètres cubes de liqueur normale, décime ou centime, correspondant à 100 grammes ou à 1 litre du produit analysé au moyen de la notation suivante: cm<sup>3</sup> N, cm<sup>3</sup> 1/10 N, cm<sup>3</sup> 1/100 N.

Simultanément, l'alcalinité peut être exprimée d'une autre manière.

En outre, le nom de l'indicateur doit être mentionné, lorsque son choix est de nature à influencer sur les résultats.

19. — L'alcalinité des cendres d'un produit, exprimée comme il est dit ci-dessus, doit être rapportée à 100 grammes ou à un litre du produit.

SUCRES RÉDUCTEURS. 20. — Les sucres réducteurs dont la nature n'est pas indiquée sont évalués en grammes de glucose pour 100 grammes ou 1 litre du produit analysé.

INDICE D'IODE, DE BROME, ETC. 21. — Les indices d'iode ou de brome indiquent le nombre de grammes d'halogène calculé respectivement en iode ou en brome qui sont fixés par 100 grammes du produit.

En ce qui concerne les beurres et les graisses, les résultats doivent être rapportés à 100 grammes de la matière grasse.

Le nom de la méthode employée doit être indiqué.

MATIÈRES PROTÉIQUES. 22. — Lorsqu'un autre facteur que 6,25 est employé pour calculer les matières protéiques en fonction de l'azote, ce facteur doit être indiqué entre parenthèses.

ANALYSE DES EAUX-DE-VIE (RÈGLE SPÉCIALE). 23. — Les éthers sont évalués en éther acétique ;

Les aldéhydes en aldéhyde éthylique ;

Les alcools supérieurs en alcool isobutylique ou en alcool amylique, mais en indiquant lequel des deux ;

Les acides volatils en acide acétique

Ils sont exprimés en milligrammes par litre d'eau-de-vie et, simultanément, en milligrammes pour 100 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu contenu dans l'eau-de-vie analysée.

Les matières extractives et l'acidité fixe (calculée en acide acétique), sont exprimés en grammes par litre d'eau-de-vie.

Par les lettres C. I. on pourra indiquer que les résultats analytiques sont donnés conformément aux règles précédentes.

*Quantités à retrancher de 1 kilogramme pour équilibrer, dans l'air, avec des poids de densité égale à 8,5, 1 litre d'eau distillée, aux températures et pressions indiquées au tableau suivant :*

Température	70cm.	71cm.	72cm.	73cm.	74cm.	75cm.	76cm.	77cm.	78cm.	79cm.	80cm.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
10..	1,29	1,30	1,31	1,33	1,34	1,36	1,37	1,38	1,40	1,41	1,42
11..	1,38	1,39	1,41	1,42	1,43	1,45	1,46	1,47	1,49	1,50	1,52
12..	1,48	1,50	1,51	1,52	1,54	1,55	1,57	1,58	1,59	1,61	1,62
13..	1,60	1,61	1,63	1,64	1,65	1,67	1,68	1,70	1,71	1,72	1,74
14..	1,73	1,74	1,76	1,77	1,78	1,80	1,81	1,82	1,84	1,85	1,86
15..	1,87	1,88	1,90	1,91	1,92	1,94	1,95	1,96	1,98	1,99	2,01
16..	2,02	2,04	2,05	2,06	2,07	2,09	2,10	2,12	2,13	2,14	2,16
17..	2,19	2,20	2,21	2,23	2,24	2,25	2,27	2,28	2,29	2,31	2,32
18..	2,36	2,38	2,39	2,40	2,42	2,43	2,44	2,46	2,47	2,48	2,50
19..	2,55	2,56	2,57	2,59	2,60	2,61	2,63	2,64	2,65	2,67	2,68
20..	2,74	2,76	2,77	2,78	2,80	2,81	2,82	2,84	2,85	2,86	2,88
21..	2,95	2,97	2,98	2,99	3,00	3,02	3,03	3,04	3,06	3,07	3,08
22..	3,17	3,18	3,20	3,21	3,22	3,24	3,25	3,26	3,28	3,29	3,30
23..	3,40	3,41	3,43	3,44	3,45	3,46	3,48	3,49	3,50	3,52	3,53
24..	3,63	3,65	3,66	3,67	3,69	3,70	3,71	3,73	3,74	3,75	3,77
25..	3,88	3,90	3,91	3,92	3,94	3,95	3,96	3,98	3,99	4,00	4,01

*Notation du Comité international des poids et mesures concernant  
les unités visées par les règles précédentes :*

Mètre . . . . . m.	Gramme . . . . . g.
Centimètre . . . . . cm.	Milligramme . . . . . mg.
Millimètre . . . . . mm.	Litre . . . . . l.
Grande calorie . . . . . kcal.	Centimètre cube . . . . . cm <sup>3</sup>
Kilogramme . . . . . kg.	
t degrés centigrades . . . . .	t <sup>o</sup>
[t <sup>o</sup> c. dans les pays où l'usage du thermomètre centigrade n'est pas exclusif].	
t degrés centigrades, température corrigée . . . . .	t <sup>o</sup> corr.
Degrés d'arc avec division centésimale ; exemple : 5 degrés 78 centièmes . . . . .	5°78

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Séparation quantitative de l'antimoine et de l'étain par distillation.** — M. W. PLATO (*Zeits f. anorg. Chemie*, 68, p. 26, d'après *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 641).

— La méthode est basée sur la façon différente dont se comportent l'antimoine et l'étain à la distillation en solution sulfurique dans un courant d'HCl et en présence de l'acide phosphorique. Ce dernier fixe absolument l'étain en formant des phosphates jusqu'à des températures déterminées faciles à réaliser et avant lesquelles l'antimoine est entièrement volatilisé de la solution sulfurique par les vapeurs d'eau et d'HCl. A une température plus élevée et sous l'action de l'acide bromhydrique, on peut aussi volatiliser l'étain du résidu au moyen d'un courant d'acide sulfureux.

L'appareil décrit par l'auteur consiste en un ballon de distillation de 100 cc. en verre d'Iéna, dans lequel peuvent plonger un thermomètre et un tube qui sert à la fois à l'adduction du gaz et de l'acide ; un tube de sortie de gaz communique avec le fond d'une fiole collectrice par l'intermédiaire d'un réfrigérant descendant ; cette fiole ne communique avec l'atmosphère que par un réfrigérant descendant ; ces deux réfrigérants peuvent naturellement être renfermés dans un seul manchon de circulation d'eau, puisqu'ils sont en quelque sorte parallèles.

L'étain et l'antimoine sont dissous dans 6 cc. de SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> concentré, additionnés dans le ballon de 7 cc. d'acide phosphorique (D = 1,7) et, après refroidissement, de 10 cc. d'HCl. Les sulfures obtenus par voie analytique peuvent, après filtration et lavage, être redissous directement avec le filtre dans SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> concentré. Le tube à entonnoir qui doit alimenter la distillation d'HCl et

qui doit avoir une contenance de 250 cc. est rempli d'acide fumant; la fiole collectrice dans lequel le tube de condensation est baigné renferme 50 à 75 cc. d'acide fort.

On commence par faire passer un courant d'acide carbonique, puis on chauffe le ballon doucement avec une petite flamme, jusqu'à ce que le thermomètre marque 155-165°; on maintient cette température en faisant couler constamment HCl à raison de 50 à 60 gouttes par minute. La distillation est continuée pendant une heure et demie; la totalité de l'antimoine passe dans la fiole collectrice à l'état de trichlorure; la distillation est arrêtée en cessant le chauffage, ainsi que l'écoulement d'acide; on arrête en même temps le courant de CO<sup>2</sup> en mettant la tubulure correspondante en communication avec l'atmosphère.

La fiole collectrice est vidée, lavée, ainsi que les 2 tubes de réfrigération descendante et ascendante, et l'antimoine est dosé soit comme trisulfure, soit comme tétraoxyde, soit par électrolyse, soit encore plus simplement par titrage.

Si l'étain contenu dans le résidu de la distillation doit être également déplacé, on replace une fiole collectrice garnie d'HCl fort comme précédemment; on peut aussi employer l'acide tartrique, mais alors on ne peut plus précipiter directement l'étain à l'état d'hydrate dans le distillatum. Le tube à acide à entonnoir est rempli d'acide bromochlorhydrique obtenu en dissolvant à un peu moins que saturation du brome dans HCl fumant; cet acide doit être tout à fait clair et ne pas retenir de brome non dissous. Après avoir remis 6 cc. de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> concentré dans le ballon, on recommence la distillation en faisant passer d'abord un courant de SO<sup>2</sup> (produit par décomposition de Na<sup>2</sup>SO<sup>3</sup> par SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>), chauffant jusqu'à 180-190° et faisant couler l'acide bromochlorhydrique à l'allure de 40 gouttes à la minute pour maintenir la température à peu près constante. L'acide sulfureux décolore presque entièrement le brome, de sorte que les vapeurs formées sont incolores. La distillation est terminée en une heure, et tout l'étain est déplacé à l'état de tétrachlorure. On peut chasser immédiatement l'acide sulfureux du distillatum en chauffant d'abord très prudemment, puis plus vite la fiole collectrice et faisant passer un courant de CO<sup>2</sup>; on arrive à peu près à l'ébullition, et tout l'acide sulfureux est déplacé en 3/4 d'heure, sans qu'on ait à craindre de perte d'étain, les vapeurs passant naturellement par le réfrigérant ascendant.

Pour le dosage de l'antimoine et de l'étain, on utilise les méthodes connues et le plus généralement par précipitation à l'aide de H<sup>2</sup>S.

On peut combiner le même procédé à la séparation de l'arsenic; la solution sulfurique qui contient l'arsenic à l'état trivalent est traitée comme pour la séparation de l'antimoine seul; l'antimoine et l'arsenic sont déplacés ensemble. Bien que le point

d'ébullition du trichlorure d'antimoine soit à 223°, on peut nettement déceler des traces d'antimoine avec les solutions chlorhydriques pures ; pour séparer l'antimoine de l'arsenic par la méthode usuelle de distillation, il ne faut pas pousser trop loin l'opération, et l'on peut réduire la volatilisation de l'antimoine par addition d'acide tartrique ou oxalique. Le distillatum obtenu comme il est dit ci-dessus est, pour la séparation de l'antimoine et de l'arsenic, additionné de 5 gr. d'acide tartrique et redistillé jusqu'à un volume de 70 cc. dans un courant modéré d'acide carbonique ; l'arsenic est déplacé facilement et intégralement, tandis que l'antimoine reste.

Le procédé qui vient d'être décrit est aussi applicable à l'analyse des alliages étain-antimoine contenant de l'arsenic, du cuivre et du plomb. On dissout l'alliage dans  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentré ; on distille d'abord l'arsenic, l'antimoine et l'étain comme il a été indiqué, et l'on dose le plomb et le cuivre dans le résidu. Pour cela, on continue à faire bouillir, en ajoutant  $\text{HCl}$  et en faisant passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à expulsion du brome ; on dilue ensuite avec de l'eau ; on sépare le plomb à l'état de sulfate, et dans la solution on dose le cuivre par électrolyse.

E. S.

---

**Dosage volumétrique du baryum.** — MM. HILL et ZINC (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1911, p. 320). — Le procédé est basé sur la précipitation du baryum à l'état d'iodate et sur l'action oxydante exercée par le précipité sur une solution d'iodure de potassium ; on titre ensuite l'iode libre à l'aide de l'hyposulfite de sodium.

Les solutions nécessaires pour cette analyse sont : une solution à peu près  $\text{N}/6$  d'iodate de potassium (environ 36 gr. par litre) et une solution  $\text{N}/10$  d'hyposulfite de sodium. La combinaison soluble de baryum à analyser doit être employée en quantité telle qu'elle contienne environ 100 milligr. de baryum ; on dissout le sel dans un petit becherglass, et l'on ajoute une quantité suffisante d'ammoniaque pour neutraliser et même pour alcaliniser faiblement la solution ; on complète avec de l'eau le volume de 60 à 70 cc. ; après avoir calculé la quantité de solution  $\text{N}/6$  d'iodate nécessaire pour la précipitation du baryum, on l'ajoute avec un excédent de 25 cc., en ayant soin d'agiter le mélange et de verser la solution d'iodate par petites portions ; après un contact de 5 minutes, on filtre et on lave le précipité 3 fois avec de l'ammoniaque concentrée et 3 à 4 fois avec de l'alcool à 95° ; on introduit ensuite le précipité avec le filtre dans une fiole d'Erlenmeyer ; on ajoute 50 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'iodure de potassium absolument exempt d'iodate et 10 cc. d' $\text{HCl}$  concentré ; après un contact de 5 minutes, on titre avec une solution nor-

male d'hyposulfite de sodium, en présence de l'empois d'amidon comme indicateur.

Ce procédé peut être employé pour les solutions qui contiennent le baryum à l'état d'hydrate, de chlorure, de bromure, d'iode, d'azotate et d'acétate ou à l'état de sel soluble d'un acide organique. Les sels de sodium peuvent être présents en n'importe quelles proportions ; les sels de magnésium, d'ammonium et de potassium jusqu'à 0 gr. 50, calculés en chlorures.

A. B.

**Dosage du manganèse à l'état d'oxyde salin de protoxyde et de sesquioxyde.** — MM. RAIKOW et P. TISCHKOW (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 135, d'après *Chem. Zeit.*, t. 35, p. 1013). — La réduction des oxydes de manganèse en oxydule  $MnO$ , exécutée au creuset de Rose dans un courant d'hydrogène, est favorisée jusqu'à un certain point par l'élévation de la température ; mais, pour obtenir une réduction complète, il faut un courant d'hydrogène assez abondant.

On peut alors arriver à une réduction complète en peu de temps, à une température plus basse (sur un brûleur Teclu) ; l'oxydule obtenu est absolument homogène et de couleur vert tendre. Les auteurs considèrent l'oxydule de manganèse comme la forme la plus convenable aux déterminations analytiques pondérales de ce métal.

La transformation quantitative des oxydes de manganèse en oxyde salin  $Mn^3O^4$  est difficile et imprécise. On peut cependant y arriver en chauffant ces oxydes fortement dans une atmosphère d'acide carbonique. L'oxyde  $Mn^2O^3$ , chauffé fortement au chalumeau dans un creuset de Rose dans un courant de  $CO^2$  sec, est transformée en  $Mn^3O^4$  en 5 minutes. En raison du poids spécifique élevé de  $CO^2$ , le courant n'a pas besoin d'être aussi fort ; il y aurait même danger au point de vue des entraînements de matière. Après chauffage, la substance est refroidie presque complètement dans  $CO^2$ , puis à l'exsiccateur. La transformation de  $MnO$  en  $Mn^3O^4$  est quantitative lorsqu'on le chauffe fortement à l'air sur le chalumeau ; il s'oxyde graduellement en  $Mn^2O^3$ , si la température n'est pas suffisante.

On peut opérer la transformation d'un mélange indéterminé contenant  $MnO$  en le chauffant d'abord à l'air sur un bec Teclu, puis pendant quelques minutes au chalumeau dans un courant d'acide carbonique. Ce tour de main supprime les incertitudes des procédés actuels et en fait une des méthodes les plus sûres et les plus commodes pour le dosage du manganèse.

Les auteurs ont ensuite établi que les oxydes inférieurs se transforment quantitativement en  $Mn^2O^3$  par un chauffage prolongé à l'air sur un brûleur Bunsen à une température pas trop élevée ; mais l'opération est longue. On va beaucoup plus vite si

l'on chauffe au rouge faible sur le Bunsen dans une atmosphère d'oxygène. L'oxyde  $Mn^2O^3$  obtenu est homogène et noir foncé.

La transformation du carbonate de manganèse en  $Mn^2O^3$  s'effectue en 15 minutes si on le chauffe d'abord fortement, puis au rouge sur un Bunsen dans une atmosphère d'oxygène. La transformation du sulfate de manganèse ne réussit pas aussi facilement; il faut chauffer fortement, plusieurs fois alternativement dans l'hydrogène et dans l'air pendant 5 à 10 minutes; finalement, lorsqu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, on chauffe dans l'oxygène au rouge faible, et l'on obtient  $Mn^2O^3$  pur.

On peut contrôler facilement les résultats en faisant passer successivement les oxydes sous différentes formes pour le peser; les formes recommandées sont  $MnO$  et  $Mn^3O^4$ .

E. S.

---

**Analyse du ferro-urane.** — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 19). — Dans la première note publiée sur ce sujet (voir ce Recueil, 1911, p. 231), il faut comprendre que la fusion pour le dosage de l'aluminium se fait, non sur l'alliage, mais sur le résidu de la précipitation par le carbonate d'ammonium.

Dans la séparation du fer, de l'aluminium et de l'urane par le carbonate d'ammonium, il arrive que, malgré les 24 heures de repos, il en reste encore des traces en solution, qui, lors de l'ébullition, précipitent avec l'urane. L'auteur évite cet inconvénient en appliquant la séparation par le sulfure d'ammoniaque indiquée par Rose.

L'alliage est dissous par l'eau régale ou (en présence de beaucoup de  $SiC$ ) par grillage et chauffage avec l'acide fluorhydrique et  $SO^2H^2$  dans un creuset de platine (jusqu'à apparition de  $SO^3$ ). Dans les deux cas, la solution diluée, entièrement oxydée (0 gr. 5 à 1 gr. d'alliage), est introduite dans une fiole de 500 cc., saturée à froid de carbonate d'ammonium; on ajoute alors un petit excès de sulfure d'ammonium; on agite; on jauge, et l'on filtre une partie aliquote (250 cc.). Dans ce filtratum, on sépare l'urane par une ébullition prolongée; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque s'il est nécessaire; on filtre rapidement après repos, ou bien on acidifie avec  $AzO^2H$ , comme l'indique Rose, et l'on précipite l'urane par l'ammoniaque, après ébullition. Le lavage se fait avec une solution de nitrate d'ammonium pour éviter le passage du précipité à travers le filtre.

Il arrive souvent que, lors de la dissolution de l'alliage dans l'eau régale, il reste insolubles des particules noires brillantes qui sont du carbure de silicium; on peut s'en assurer en les recueillant, les calcinant et les grillant longtemps; on obtient ainsi de la silice blanche, qu'on peut volatiliser quantitativement par l'acide fluorhydrique. L'analyse peut être exécutée en six heures.

E. S.

**Séparation du zirconium du fer et de l'aluminium; nouvelle méthode d'analyse des ferro-zircones.** —

MM. WUNDER et JEANNERET (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 733). — Pour séparer les oxydes de fer, d'aluminium et de zirconium, on fond le produit à analyser dans un creuset de platine avec 6 gr. de carbonate de sodium; le produit fondu est repris par l'eau, et la solution est portée pendant quelques minutes à l'ébullition après addition de 1 gr. de carbonate de sodium; on filtre; le précipité contient la totalité du fer et de la zirconie; en présence de beaucoup d'aluminium (et éventuellement de chrome), le filtre est calciné, et la fusion est recommencée. Dans le filtratum, on précipite l'alumine par addition d'un excès de nitrate d'ammonium (1). Le précipité est traité sur le filtre par HCl chaud dilué de son volume d'eau, qui dissout quantitativement le fer; celui-ci est dosé par une des méthodes connues. La zirconie qui reste est calcinée directement dans un creuset de platine, jusqu'à constance de poids et pesée.

*Analyse du ferro-zirconium.* — Les méthodes connues pour l'attaque de cet alliage sont longues et peu convenables au contrôle technique; les principes du procédé indiqué ci-dessus ont permis d'établir un mode opératoire plus rapide. L'alliage est chauffé au bain-marie avec du brome et HCl pour dissoudre le fer et le zirconium, tandis que le silicium est oxydé; après décomposition complète, on évapore à siccité; on chauffe à l'étuve à 110° pour insolubiliser complètement la silice; on reprend par HCl dilué, et l'on filtre. La silice est calcinée et pesée. Dans le filtratum, on précipite par l'ammoniaque la zirconie et le fer (éventuellement l'alumine). La silice est volatilisée avec l'acide fluorhydrique et  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; la zirconie qu'elle a pu retenir est ainsi retrouvée. On calcine dans le même creuset le précipité donné par l'ammoniaque, et l'on pèse. Les oxydes sont fondus avec du carbonate de sodium; le produit fondu est repris par l'eau avec addition de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ ; on fait bouillir et l'on traite comme ci-dessus.

La présence du brome peut, pendant le chauffage au bain-marie, donner lieu à des pertes de fer (distillation de bromure ferrique); il convient de le chasser avant l'évaporation en ajoutant  $\text{AzO}^3\text{H}$ .

La même méthode convient pour l'analyse du carbure de zirconium; les carbures sont complètement attaqués par le brome et HCl.

(Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève).  
E. S.

**Dosage électrolytique de l'argent.** — MM. F. A. GOOCH et J. P. FEISER (*Amer. Journ. Science*, 1911, p. 409,

(1) Voyez TSCHEBIVIANI et WUNDER, *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 1.

d'après *Journ. of. Soc. of chem. Ind.*, 1911, p. 310). — Une solution de nitrate d'argent, titrée par pesée du chlorure d'argent, a servi pour une série de 24 expériences.

L'argent de 20 cc. de solution a été précipité sous forme d'oxalate d'argent, à l'aide de l'oxalate d'ammonium, dissous dans un léger excès d' $\text{AzH}_3$ , dilué à 100cc. puis électrolysé par un courant de 0,25 à 1,5 ampère et 4 à 7 volts, en employant une cathode rotative tournant à 450 tours à la minute. L'argent déposé a été séché, puis calciné au rouge sombre.

L'erreur moyenne a été de 0,1 p. 100 de la quantité prise pour l'essai.

L'électrolyse durait environ 30 minutes.

Une densité de courant de 3,3 à 1,7 donnait des dépôts plus adhérents.

Une solution de chlorure d'argent précipité, dissous dans  $\text{AzH}_3$  et l'oxalate d'ammonium, donna aussi de bons résultats.

P. T.

---

#### **Essais de séparation mécanique des minéraux. —**

M. E. CLERICI (*Atti. R. Accad. dei Lincei*, 1911, p. 45, d'après *Journ. of. Soc. of chem. Ind.*, 1911, p. 490). — Plus la différence entre le poids spécifique d'un minéral et celui d'un liquide est faible, et plus le minéral est finement divisé, moins il est facile de les séparer. D'après l'auteur, cette difficulté peut être surmontée en communiquant une certaine viscosité au liquide. L'auteur a déterminé, par la méthode du tube capillaire à 18°5, la viscosité d'un certain nombre de liquides, qui ont été employés ou recommandés pour la séparation des minéraux, principalement la solution de Thoulet (iodure double de mercure et de potassium), la solution de Duboin (iodure double de mercure et de sodium), les mêmes solutions dans l'alcool, la solution de Rohrbach (iodure double de mercure et de baryum); la solution de Klein (borotungstate de cadmium), le liquide de Braun (iodure de méthylène), le liquide de Muthmann (tétrabromure d'acétylène), le liquide de Retjer (solution d'iodure stannique dans le tribromure d'arsenic), le bromoforme, les liquides proposés par l'auteur (bromure double de mercure et de baryum, formiate de thallium, mélange de formiate et de malonate de thallium), le malonate de thallium, une solution de bromure de sodium et de mercure, une solution de bromure d'ammonium et de mercure.

De toutes ces solutions, le liquide de Klein a la plus haute viscosité.

Parmi les liquides ayant une densité de 2,88, la viscosité augmente dans l'ordre suivant : bromoforme, formiate de thallium, mélange de malonate et de formiate de thallium, solution de Thoulet, bromure de mercure et de baryum. Le formiate de thallium serait donc utile pour la séparation des minéraux. P. T.

**Analyse et composition chimique de la panabase (sulfure double de cuivre et d'antimoine).** — M. A. KRETSCHMER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 136, d'après *Zeits. f. Kristallographie*, t. 48, p. 484). L'auteur emploie une méthode au brome qui permet la séparation quantitative du cuivre et du plomb, de l'arsenic et de l'antimoine.

Le brome pur commercial est débarrassé du chlore par agitation avec une solution de bromure de potassium et lavé plusieurs fois à l'eau ; on sépare l'eau à plusieurs reprises dans un entonnoir à extraction, et l'on y fait passer pendant une demi-heure de l'acide carbonique sec. L'attaque se fait dans un appareil spécial, réuni par soudure avec le dispositif de condensation des bromures volatils ; les suivants sont réunis par emmanchements rodés : ce sont des tubes de Péligot, garnis d'eau avec un peu d' $\text{HCl}$ , d' $\text{AzO}^3\text{H}$  et d'environ 2 gr. d'acide tartrique. Le brome en excès est reçu dans une solution de carbonate alcalin.

L'appareil étant rempli de vapeurs de brome, on introduit dans le tube de réaction la nacelle contenant environ 1 gr. du minerai finement pulvérisé ; on fait passer lentement le courant de  $\text{CO}^2$  (4 bulles par seconde) ; le brome agit d'abord à froid, puis, on chauffe avec une petite flamme, et l'on déplace la matière qui s'est condensée vers l'absorbeur.

En chauffant, on évite le retour en arrière des produits volatils. Lorsqu'il ne se forme plus de produits de condensation, l'attaque est terminée ; on s'en assure en chauffant plus fortement ; il faut éviter que la substance fonde. On laisse refroidir dans le courant de gaz ; on sépare la bouteille à brome et l'on fait passer encore  $\text{CO}^2$  dans l'appareil pendant quelque temps.

Le liquide des absorbeurs est transvasé dans une capsule de porcelaine ; on redissout dans  $\text{HCl}$  fort les particules qui peuvent rester adhérentes, et l'on évapore jusqu'à disparition du brome, en ajoutant plusieurs fois  $\text{AzO}^3\text{H}$  pour empêcher la réduction de l'acide arsénique ; on détermine le soufre séparé en le recueillant sur un filtre taré ; on précipite dans le filtratum  $\text{SO}^3\text{H}^2$  à l'aide du chlorure de baryum, et l'on enlève le baryum en excès par  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Le filtratum, additionné d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , est concentré à 30 cc. ; on sature avec l'ammoniaque concentrée, et l'on ajoute la mixture magnésienne. L'acide tartrique maintient le fer et l'antimoine en solution ; le précipité d'arsenic est filtré, dissous dans  $\text{HCl}$ , reprécipité par l'ammoniaque et recueilli dans un creuset à filtration. Pour le lavage, on emploie l'eau ammoniacale additionnée de sel ammoniac, parce que, employée seule, elle peut dissoudre une partie du précipité. Dans les filtratums acidifiés, l'antimoine est précipité par  $\text{H}^2\text{S}$  et déterminé à l'état de sulfure comme l'a indiqué Henz. Dans le filtratum de l'antimoine, on précipite la petite quantité de fer et de zinc par le sulfure d'ammonium.

Lorsqu'il existe du mercure et du bismuth, cette partie de

l'opération doit être modifiée ; on reconnaît facilement le mercure en chauffant le minerai dans un tube à essais ; il se forme, lorsqu'il en existe, un anneau noir au-dessus du produit ; mais lorsqu'il n'y en a que de faibles proportions, cet anneau peut être masqué ; on enlève alors le minerai du tube ; on dissout le dépôt dans l'eau régale, et l'on essaie au chlorure d'étain.

Dans ce cas, on laisse de côté le dosage du soufre ; on chasse le brome par  $\text{CO}_2$ , et l'on précipite par  $\text{H}_2\text{S}$ . La séparation des sulfures s'effectue par le sulfure d'ammonium.

Le sulfure de bismuth est dissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  chaud, le sulfure de mercure dans l'eau régale et les deux métaux sont dosés ensuite à l'état de sulfures. Le soufre entraîné est séparé par extraction à l'aide de la vapeur de sulfure de carbone, comme l'ont indiqué Friedheim et Michaelis. Les sulfures d'arsenic et d'antimoine, dissous dans le sulfure d'ammonium, sont précipités par l'acide, passés sur un filtre d'amiante et séparés par  $\text{HCl}$  ( $D = 1,19$ ). Le soufre est dosé par attaque au carbonate de soude et au nitrate de potasse, suivant la méthode de Frésenius ; le dosage, effectué sur le produit de l'attaque au brome, donne aussi des résultats exacts.

Les bromures restés dans la nacelle sont dissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  et  $\text{HCl}$  ; on porte à l'ébullition avec  $\text{HCl}$ , et le chlorure d'argent est séparé de la gangue par l'ammoniaque chaude et diluée. Lorsqu'il y a beaucoup d'argent, le précipité ne se dissout pas toujours entièrement ; on évapore alors  $\text{AzH}^3$  ; on ajoute sur le filtre  $\text{HCl}$ , puis quelques gouttes d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , et l'on traite de nouveau par l'ammoniaque. Le filtratum de la gangue et du bromure d'argent est évaporé à siccité, et le plomb est séparé à l'état de sulfate. Pour séparer le cuivre et le zinc par  $\text{H}_2\text{S}$ , il faut qu'il y ait d'abord au moins 5 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré par 100 cc. de solution. Lorsqu'il ne se forme plus de précipité, on dilue avec le même volume d'eau, et l'on fait passer à nouveau  $\text{H}_2\text{S}$ . La séparation du fer et du zinc s'effectue par la méthode au succinate. La solution d'oxyde de fer, très exactement neutralisée, est chauffée, et l'on y laisse couler goutte à goutte la solution de succinate. Lorsque la précipitation est terminée, on laisse refroidir ; on décante, et on lave à l'eau. Pour la séparation du nickel et du zinc, on neutralise aussi exactement que possible la solution acide ; on ajoute 3 gouttes de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré par 100 cc. de solution, et l'on fait passer pendant 4 heures à froid un courant d'hydrogène sulfuré.

E. S.

---

**Dosage des sels d'urane.** — M. J. A. SIEMSEN (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 742, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2268). — L'auteur a appliqué au dosage des sels d'urane une réaction qu'il a indiquée précédemment à titre qualitatif.

On précipite les solutions aqueuses de sels d'urane par une solution à 10p.100 d'éthylène-diamine ajoutée goutte à goutte jusqu'à cessation de précipitation. Le précipité peut être filtré aussitôt; il est insoluble dans l'acétone, l'éther, l'alcool, l'alcool amylique, le benzol, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, l'alcool méthylique, le xylol, le toluol, ou leurs mélanges. On lave plusieurs fois à l'eau froide; on place le filtre humide dans un creuset de platine; on calcine jusqu'à poids constant, et après refroidissement dans l'exsiccateur, on pèse à l'état de  $U^3O^8$ . Les résultats sont quantitatifs. La solution d'éthylène-diamine doit être employée à la concentration indiquée, sans nouvelle dilution, sans quoi le précipité formé serait gélatineux et difficile à filtrer. Un certain nombre d'autres métaux donnent aussi des précipitations avec ce réactif.

Le sel d'urane de l'éthylène-diamine est soluble dans un excès de solution de sel d'urane.

E. S.

**Nouveau procédé de dosage du sélénium dans le soufre et la pyrite.** — M. KLASON (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 32) (Réunion plénière des chimistes de l'industrie du papier et des produits cellulosiques, novembre 1911, Berlin). — D'après l'auteur, les procédés de dosage indiqués dans la littérature sont inexacts. Celui qu'il recommande a pour base l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide sélénieux; l'iode est mis en liberté, et l'on en décèle la présence par la coloration bleue avec l'amidon. Pour l'essai, on opère dans un tube comme pour le dosage du glucose par la liqueur cuivrique; dans le soufre, on peut retrouver jusqu'à 1/10 de milligr. de sélénium. Pour la pyrite, il faut opérer dans un tube en quartz. Le sélénium existe aussi bien dans les gaz de grillage que dans les résidus; sa volatilisation est fonction des conditions de température et de la richesse en cuivre de la pyrite. Dans la discussion, l'auteur a déclaré ne pas avoir comparé son procédé à celui de Fré-senius.

E. S.

**Sur l'orthosulfoarséniate de potassium et de baryum.** — M. E. GLATZEL (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1911, p. 209). — Si l'on remplace, dans l'acide orthosulfoarsénique ( $H^2AsS^4$ ), un des trois atomes d'hydrogène par un atome de potassium et les deux autres atomes par un atome de baryum, on obtient un orthosulfoarséniate de potassium et de baryum  $KBaAsS^4$ , qui cristallise avec 6 molécules d' $H^2O$ . On le prépare facilement par l'action du chlorure de potassium sur l'orthosulfoarséniate de baryum en solution aqueuse.

On le purifie par recristallisation, et l'on obtient des cristaux bien formés. Traité avec un acide, il se décompose en pentasulfure d'arsenic.

A. B.

**Dosage de la silice dans les minerais de fer.** — M. F. MOLDENHAUER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 754). — La Commission des chimistes de l'Association des sidérurgistes allemands a indiqué 0,5 p. 100 comme limite d'écart maximum dans les dosages de silice dans les minerais de fer. L'auteur signale une cause d'erreur dans ce dosage due à l'emploi de capsules en porcelaine pour l'insolubilisation de la silice; les résultats obtenus dans ces récipients sont plus faibles que lorsqu'on opère dans des capsules de platine. Il a constaté qu'une partie de la silice adhère d'une façon définitive à l'émail des capsules de porcelaine. Au moment où l'on acidifie l'attaque alcaline, la silice se trouve à l'état colloïdal; l'évaporation la sépare, et une partie se fixe sur la surface de la capsule aussi fortement que si elle y avait été fondue; l'émail est terni; ni le caoutchouc ni le doigt ne peuvent la détacher.

Il convient donc, pour avoir des résultats constants et des écarts de dosage acceptables, de n'opérer que dans des capsules de platine.

E. S.

**Analyse du nitrate de Norvège et des composés azotés calciques synthétiques.** — M. E. DINSLAGE (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 1045, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2268). — Le dosage de l'azote dans le nitrate norvégien n'offre pas de difficultés; par contre, le dosage de l'eau n'est pas facile. En desséchant à 105°, on n'arrive à poids constant qu'après plusieurs semaines; de même pour la déshydratation sur l'anhydride phosphorique ou l'acide phosphorique. Ce qui a donné les meilleurs résultats, c'est le chauffage pendant 20 minutes sur un petit brûleur Pilz à 40 centim. de la flamme; on arrive ainsi assez rapidement au poids constant sans décomposition; on s'en est assuré par des dosages d'azote.

Pour les autres engrais azotés calciques de synthèse (azotechaux, cyanamide), on recommande de doser l'azote par le Kjeldahl, l'acide d'attaque étant dilué d'une quantité égale d'eau; sans cette précaution, la réaction violente du début peut donner facilement lieu à des pertes d'azote.

E. S.

**Nouvelle méthode de dosage du cuivre dans la pyrite et son résidu** (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 531, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2167). — En chauffant la pyrite ou le résidu avec du fer métallique, on rend ces produits, qui sont difficilement attaquables par l'eau régale, facilement solubles dans HCl. On peut utiliser cette propriété pour le dosage du cuivre; on dissout la substance calcinée avec du fer; on précipite le cuivre par H<sup>2</sup>S; on redissout dans AzO<sup>3</sup>H, et l'on dose par électrolyse. On obtient ainsi des résultats aussi exacts qu'avec la méthode de Lunge.

E. S.

**Précipitation du fer par l'hydrate d'hydrazine.** — M. E. SCHIRM (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 897, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2174). — Lorsqu'on ajoute de l'hydrate d'hydrazine à une solution de sel ferrique, il se précipite d'abord de l'hydroxyde de fer, qui se transforme par le chauffage en une poudre fine, granuleuse, noir foncé, se déposant rapidement; la précipitation est quantitative. Les essais ont montré que le précipité ne retient pas de  $\text{SO}^+\text{H}^2$ . Pour l'emploi de cette méthode en grand, on recommande, dans le but d'économiser l'hydrate d'hydrazine, de précipiter d'abord le fer de la solution bouillante par l'ammoniaque en excès et d'ajouter alors seulement le réactif spécial; on obtient de cette façon le précipité noir. Il n'est pas possible de séparer le fer du zinc par l'hydrate d'hydrazine.  
E. S.

---

**Réaction nouvelle de l'eau oxygénée.** — M. O.-V. LABBÉ (*Chemist and Druggist*, 1911, n° 98). — Lorsqu'on ajoute à une solution étendue d'eau oxygénée une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se produit un précipité gris plus ou moins abondant, suivant la quantité d'eau oxygénée en présence; ce précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique; il se produit nettement si l'on fait agir le réactif sur un liquide formé de 100 gr. d'eau et de 3 gouttes d'eau oxygénée à 3p.100. La réaction est à peine sensible s'il n'y a qu'une ou 2 gouttes d'eau oxygénée.

---

**Réaction de l'acide salicylique.** — MM. C. SHERMAN et A. GROSS (*The Analyst*, 1911, p. 463). — La réaction que proposent les auteurs pour la recherche de l'acide salicylique est celle de M. Jorissen, modifiée par eux. A la solution à examiner ils ajoutent 4 à 5 gouttes d'une solution de nitrite de potasse au dixième, 4 à 5 gouttes d'acide acétique à 50p.100 et 1 goutte d'une solution de sulfate de cuivre à 1p.100, en ayant soin d'agiter après l'addition de chacun de ces réactifs; on chauffe au bain-marie, pendant 45 minutes, le tube contenant le liquide; après refroidissement, on examine le tube verticalement en le plaçant devant un fond blanc; l'acide salicylique produit une coloration rouge très stable, qui se prête à un dosage colorimétrique. On peut ainsi décéler l'acide salicylique dans une solution en contenant 1/2 centigr.

---

**Teneur en manganèse de la digitale.** — M. J. BUZMANN (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 779). — Il semble que la digitale pourprée assimile le manganèse contenu dans le sol. Le sable ferrugineux des Vosges contient 0,43p.100 de manganèse et 4,82p.100 de fer; les feuilles poussées sur ce sol donnent 5,08p.100 de cendres contenant 9,02p.100 de manganèse et

0,8p.100 de fer. Les cendres des autres digitales (*Digitalis lutea* et *D. ambigua*) ne contiennent pas de manganèse. A. D.

**Dosage de la lécithine dans ses préparations.** — M. VIRCHOW (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 724). — On pèse 1 gr. de la préparation, qu'on fait bouillir dans un petit ballon avec 10 cc. d'alcool absolu; on filtre; on lave avec l'alcool absolu jusqu'à ce qu'on obtienne 50 à 60 cc. de filtratum; on distille; on dissout le résidu dans 10 cc. d'éther anhydre; on filtre; on lave à l'éther à plusieurs reprises; on distille l'éther; on traite le résidu par 3 à 4 cc. d' $AzO^3H$  fumant; on évapore dans une capsule de platine au bain-marie bouillant; on fait fondre le résidu avec la soude caustique; on décompose le phosphate de soude par HCl, et, après avoir neutralisé par l'ammoniaque, on dose à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien l'acide phosphorique résultant de l'oxydation du phosphore contenu dans la lécithine. On calcule le poids de lécithine d'après la quantité d'acide phosphorique trouvé.

**Dosage du phosphore dans le lait.** — M. SLONIEWSKI (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1911, p. 225). — L'auteur a effectué de nombreux dosages de  $P^2O^5$  suivant la méthode von Lorenz, en opérant sur 10 échantillons authentiques de lait. Dans ce but, il a fait, pour chaque échantillon, trois séries de dosages de  $P^2O^5$ : 1° sur les cendres obtenues par incinération directe, sans dépasser le rouge sombre; 2° sur les cendres obtenues par incinération directe, en dépassant le rouge-cerise; 3° sur le produit d'oxydation par  $AzO^3H$ .

Dans les trois cas, les résultats obtenus furent très concordants, presque identiques.

Il n'y aurait donc pas de pertes de phosphore lors de l'incinération directe, même en dépassant le rouge sombre.

M. Sloniewski rappelle que la méthode d'oxydation par  $AzO^3H$  est irréprochable et d'une application générale, tant par sa rapidité que par ses résultats. Il en est de même de la méthode von Lorenz.

Les teneurs en  $P^2O^5$  obtenues pour les 20 échantillons de lait analysés depuis le début de ses recherches traduisent bien la réalité, et l'auteur rappelle à ce sujet quelques chiffres donnés dans différents travaux comme teneur moyenne en  $P^2O^5$  dans le lait.

L'auteur émet la supposition que, jusqu'ici, les teneurs données habituellement ont été inférieures à la vérité, parce que la méthode par pesée du pyrophosphate de magnésium ne convient nullement pour ce cas. Finalement, en se basant sur les chiffres obtenus pour les cendres, pour la teneur en  $P^2O^5$  et pour la teneur

en matière albuminoïde des laits analysés, il signale qu'il semble exister un rapport constant entre les deux premières valeurs, alors qu'il n'en serait pas de même pour les deux dernières. Cela semblerait démontrer l'absence du phosphore dans la caséine du lait, contrairement à ce que l'on pense habituellement.

---

**Essai chimique des semences de strophantus.** — M. J. HAYCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1911, p. 553). — Les semences pulvérisées sont d'abord épuisées par l'éther de pétrole ou l'éther, qui dissolvent la matière grasse et non la strophantine; on obtient de 24,57 à 26,36 p. 100 d'une huile dont le point de fusion est de 31°7.

Indice de saponification = 46,53.

Indice d'iode = 63,055.

On traite la poudre dégraissée par l'alcool à 70°; la teinture est évaporée à basse température jusqu'à consistance d'extrait mou; l'extrait est repris par 100 cc. d'eau; la solution filtrée est additionnée de 2 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à 25 p. 100 et épuisée à trois reprises par 20 cc. d'éther; la solution aqueuse est maintenue à 75° pendant une heure, afin de décomposer la strophantine en strophantidine et éther méthylique de la strophantobiose; après refroidissement, on épuise par 3 fois 10 cc. de chloroforme, qui dissout la strophantidine; la solution chloroformique est évaporée à faible volume dans une capsule tarée; on ajoute un peu d'alcool pour faciliter la cristallisation; on dessèche au-dessous de 65° et l'on pèse; le poids, multiplié par 0,365, donne la teneur en strophantine. Cette teneur varie ordinairement de 2,85 à 4,57 p. 100.

A. D.

---

**Recherche de l'atropine dans les collyres en présence de l'éserine et de la pilocarpine.** — M. le Dr J. POIL (*Pharmaceutische Praxis*, 1911, p. 217). — Les deux derniers alcaloïdes empêchent la recherche de l'atropine par le réactif pourtant très caractéristique de Vitali (coloration violette, puis rouge, en traitant par une solution alcoolique de potasse le produit de l'évaporation d'un mélange d'atropine et d'acide nitrique fumant). L'auteur recommande d'extraire, à l'aide du sulfure de carbone, l'atropine de la solution alcalinisée et de rechercher ensuite l'atropine à l'aide du réactif de Vitali dans le résidu de l'évaporation de la solution sulfocarbonique.

A. B.

---

**Falsification des feuilles de belladone par les feuilles d'ailante.** — M. W. MITLACHER (*Zeitschr. des allgem. apotheker Vereins*, 1911, p. 209). — L'auteur a constaté une falsification des feuilles de belladone par les feuilles d'ailante

(*Ailanthus glandulosa*, Térébinthacées) ; ces feuilles, qui, après avoir été concassées, servent à falsifier le séné, sont employées, lorsqu'elles sont entières, pour frauder les feuilles de belladone.

Il est facile de découvrir la fraude à l'aide du microscope dans la poudre de belladone.

Les feuilles d'ailante sont caractérisées par leurs poils unicellulaires, par l'absence de stomates sur l'épiderme de la surface supérieure et par la présence de nombreuses glandes à cristaux dans le mésophylle. Dans les feuilles de belladone, les poils sont multicellulaires, et l'on rencontre des stomates sur les deux faces de la feuille.

La falsification peut passer inaperçue si l'on néglige d'humecter les feuilles ; mais si on les humecte et si on les développe, on reconnaît facilement les feuilles d'ailanthe, qui sont ovales, dentelées à la base ; quelques feuilles sont réunies ensemble sur un même pétiole, ce qui prouve que ce sont des folioles d'une feuille composée.

En somme, il s'agit là d'une fraude grossière, et il est extraordinaire qu'elle se produise aussi fréquemment.

L'auteur rappelle que les feuilles de belladone sont quelquefois falsifiées avec les feuilles de *Phytolacca decandra* ou *violacæa*.

---

#### **Dosage des alcaloïdes dans les extraits de belladone et de jusquiame** (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 642).

— Le procédé suivi par le laboratoire de recherches A. G. Pharmacien, de Saint-Petersbourg, consiste à dissoudre l'extrait dans un peu d'eau et à agiter la solution avec de l'éther et un peu d'ammoniaque. Le résidu, après évaporation de l'éther, est redissous dans l'alcool et dilué avec de l'eau ; on ajoute du chlorure de sodium et une quantité déterminée d'une solution N/10 d'HCl ; après filtration, on prélève une certaine quantité du liquide filtré, auquel on ajoute de l'iodéosine et de l'éther, et l'on titre avec une solution N/10 de potasse.

A. B.

---

#### **Dosage de la cantharidine dans les cantharides.**

— M. A. KNEIP (*Archiv der Pharmacie*, 1911, p. 259). — Le procédé que nous décrivons est celui qu'a indiqué l'auteur comme candidat au prix Hagen-Bucholz décerné par la Société des pharmaciens allemands. Il consiste à prendre 15gr. de poudre de cantharides, qu'on humecte dans une capsule de porcelaine avec 3 cc. d'HCl alcoolique à 25 p.100 (obtenu en faisant passer dans l'alcool absolu un courant de gaz chlorhydrique sec) ; après un contact d'un quart d'heure, à une température ne dépassant pas 50°, on épuise au Soxhlet pendant deux heures à l'aide d'un

mélange de 30 cc. d'éther de pétrole avec 50 cc. de benzène ; on recueille le liquide extractif dans un ballon d'Erlenmeyer taré contenant 50 cc. du liquide destiné à l'épuisement de la poudre, le reste de ce liquide étant versé sur la poudre dans l'appareil ; lorsque l'extraction est terminée, on distille au bain-marie, et l'on entraîne les dernières traces du mélange dissolvant à l'aide d'un courant d'air ; on traite le résidu par 5 cc. d'un mélange de 10 parties en volume d'alcool absolu avec 20 parties d'éther de pétrole ; après un repos d'une demi-heure en lieu frais, on jette le liquide sur un filtre séché à 60° et taré, en ayant soin de laisser tomber sur le filtre le moins de cristaux possible ; on lave les cristaux restés dans le ballon à plusieurs reprises avec le mélange d'alcool et d'éther de pétrole (2 fois avec 5 cc. et 2 fois avec 2cc.5), et, à chacun de ces lavages, le liquide est jeté sur le filtre ; on lave ensuite le filtre avec 15 cc. du même mélange ; on sèche le filtre et le ballon à une température ne dépassant pas 60°, et l'on pèse après refroidissement. On a ainsi le poids de la cantharidine libre et combinée contenue dans les 15 gr. de cantharides traités ; on obtient le pourcentage en multipliant par 100 et divisant par 15 le poids trouvé.

Pour connaître le poids de la cantharidine libre, on opère de la même façon, sauf le traitement par HCl alcoolique, qui a pour but de décomposer les cantharidates.

D'après l'auteur, la teneur en cantharidine totale à exiger pour les cantharides d'Espagne est de 0,65 p.100 ; quant à la proportion qui existe entre la cantharidine libre et celle qui est combinée, elle est extrêmement variable.

---

**Dosage colorimétrique des phénols dans les eaux résiduaires.** — M. H. BACH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 736). — Cette méthode est destinée à déterminer plus rapidement que ne le permet celle de Korn, mais d'une façon plus approximative, les phénols dans les eaux résiduaires des carbonisations ou usines de produits dérivés ; elle n'est pas applicable en présence de l'acide salicylique, qui donne avec le réactif de Millon la même réaction que les phénols.

Un essai préliminaire fixe d'abord sur la richesse en phénols ; 10 cc. d'eau sont additionnés dans un tube à essais de 0 cc. 2 de réactif de Millon et de 0 cc. 1 d' $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré ; on chauffe jusqu'à une température voisine de l'ébullition. S'il apparaît une coloration pouvant varier du rose faible au rose foncé, il y a des phénols, et l'on peut les doser directement dans l'eau. Si la coloration est rouge foncé, la richesse est élevée et il faut diluer. S'il n'y a aucune coloration ou s'il se produit seulement une teinte jaunâtre, on acidifie 100 cc. d'eau par 5 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré ; on distille 10 cc., qu'on essaie à nouveau comme ci-dessus ; si l'on n'a pas encore de coloration, c'est qu'il n'y a pas de phénols en

quantité dosable par ce procédé; s'il y a coloration, c'est qu'il faut concentrer le liquide analysé; on opère comme suit : 1 litre d'eau est rendu fortement alcalin par 5 à 10 cc. de lessive de potasse, et l'on évapore à environ 50 cc.; le contenu de la capsule, avec les croûtes formées, est transvasé dans un Erlenmeyer de 500 cc. portant un trait de jauge à 150 cc.; après refroidissement, on acidifie fortement avec 10 à 20 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; on dilue jusqu'au trait, et l'on distille pour recueillir 100 cc. C'est sur ce distillatum, tel ou dilué, s'il est nécessaire, qu'on fait l'essai colorimétrique.

Les concentrations les plus favorables correspondent à 0 milligr. 3 à 1 milligr. 5 de phénol dans 10 cc., soit 30 à 150 milligr. par litre.

Les tubes témoins s'établissent comme les tubes essais avec de l'eau distillée chargée de quantités connues d'une solution d'acide phénique à 0 milligr. 1 par cc.

On réalise la réaction comme il a été dit ci-dessus; une coloration variant du jaunâtre au rose clair correspond à une proportion de phénol variant de 0 milligr. 2 à 0 milligr. 7 pour 10 cc.; rose clair à rouge moyen, 0 milligr. 8 à 1 milligr. 8; rouge moyen à rouge foncé, 1 milligr. 8 à 3 milligr. Ceci permet d'établir de suite l'échelle témoin nécessaire. Ces colorations se modifient sensiblement en refroidissant, et il ne faut commencer à faire les comparaisons définitives qu'au bout d'une demi-heure au moins; on peut même attendre jusqu'au lendemain, sans qu'on ait à craindre que les colorations ne s'altèrent pendant ce délai. Pour avoir plus de précision, on fait 2 ou 3 tubes de l'eau essayée pour la comparaison avec les types. Avec un peu d'exercice, on arrive à doser les phénols à quelques milligr. près par litre.

E. S.

---

**Analyse de l'acide lactique.** — M. W. KLAPPROTH (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 84, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1026). — 1 gr. de l'échantillon est dilué avec 20 cc. d'eau et titré en présence de la phénolphthaléine à l'aide d'une liqueur de soude normale exempte de  $\text{CO}^2$ : selon la richesse de l'acide lactique, on ajoute un excès de 1 à 3 cc. de liqueur de soude, et l'on chauffe au bain-marie pendant 5 minutes; on titre ensuite au moyen de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  normal jusqu'à disparition de la coloration rouge; après addition d'un excès de 3 cc. d'acide, on chauffe encore pendant 2 minutes, et l'on titre finalement à la soude. Le nombre de centimètres cubes de soude employés la première fois, multiplié par 9, donne la teneur en acide lactique libre p. 100 en poids, c'est-à-dire l'acide lactique, plus la moitié de l'anhydride lactique; la quantité totale de soude consommée, diminuée de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ajouté, multipliée également par 9, donne la teneur totale en acide lactique.

E. S.

**Papier de curcumine** (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1911, p. 900). — Ce papier se prépare en trempant du papier à filtrer blanc de bonne qualité dans une solution de 0,10 de curcumine dans 100 cc. d'alcool à 90°; on sèche le papier dans un endroit obscur, et on le conserve dans des flacons bien fermés et à l'abri de la lumière.

On prépare la curcumine de la façon suivante :

On dégraisse 30 gr. de poudre de racine de curcuma séchée à 100° à l'aide de l'éther de pétrole dans un appareil de Soxhlet pendant quatre heures; la poudre est ensuite desséchée et épuisée dans le même appareil avec du benzol chaud; l'opération exige 100 cc. de benzol et un chauffage de 8 à 10 heures. La curcumine cristallise après un repos de 12 heures du liquide benzolique.

A. B.

---

**Recherche et dosage de la saccharine et des produits analogues.** — MM. CAMILLA et PERTUSI (*Giornale di farm. di Torino*, 1911, p. 385). — Le principe de la méthode repose sur la solubilité de la saccharine libre ou combinée dans l'acétone additionnée de 10 p. 100 d'eau. On évapore 50 à 100 cc. du liquide à analyser avec 3 à 5 gr. de magnésie calcinée, ou, si le produit est solide, on en mélange 5 à 10 gr. avec la magnésie et un peu d'eau; on dessèche au bain-marie, et le résidu sec est épuisé par 50 à 60 cc. d'acétone à 10 p. 100 d'eau; on filtre; le filtratum est distillé; le résidu est évaporé pour chasser l'acétone; le liquide aqueux abandonne à l'éther la dulcine, et, après acidification, il cède la saccharine à un mélange à parties égales de benzine cristallisable et d'éther.

A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Collection des manuels pratiques d'analyse chimique à l'usage des laboratoires officiels et des experts**, publié sous la direction de MM. F. BORDAS et Eug. ROUX. Librairie polytechnique Ch. Béranger. Paris et Liège 1911.

Nous signalons tout spécialement à l'attention de nos lecteurs cette nouvelle collection, dont chaque volume a été rédigé par des spécialistes autorisés et compétents et qui est appelée à rendre de réels services aux chimistes analystes.

**Soude, potasse, sels**, par P. Méker, chimiste principal au laboratoire central du ministère des Finances. Prix relié, 5 francs.

Cet ouvrage est divisé en quatre parties. La première a trait à la soude et aux sels de sodium ayant une importance industrielle notoire,

comme le carbonate de soude, le sulfate de soude, l'azotate de soude, etc. ; la deuxième comprend la potasse et ses sels les plus importants ; la troisième traite du sel marin et des dénaturations qu'il doit subir pour être employé, en exemption des droits, pour les usages industriels ou agricoles ; enfin, dans la quatrième partie, sont réunis les circulaires, décrets et formules de dénaturation concernant les matières traitées dans les trois précédentes.

**Matières tannantes, cuirs**, par L. Jaconnet, chimiste principal au laboratoire central du ministère des Finances. Prix relié 5 francs.

L'auteur a divisé son ouvrage en six parties. Dans la première, il traite des tannins, de leur recherche et de leur dosage ; il passe en revue les principales matières tannantes végétales et réserve un chapitre à l'analyse des extraits tannants et à la recherche de leur falsification. La deuxième partie comprend l'analyse des peaux, cuirs et cuirs factices. La troisième est consacrée aux matières collagènes, colles animales, végétales et gommés. Dans la quatrième partie, l'auteur décrit les différents dosages à effectuer sur le noir animal, le noir de fumée, le noir minéral, le noir d'Allemagne et le noir de charbon. La cinquième partie comprend l'analyse des cirages. Enfin la sixième partie contient divers tableaux d'analyses, des règlements et circulaires officiels.

**Alcool**, par M. Louis Calvet, chimiste en chef du laboratoire central du ministère des Finances. Prix relié. 6 francs.

Dans cet ouvrage, l'auteur n'a envisagé que l'analyse des alcools industriels proprement dits, c'est-à-dire de ceux qui sont transformés en alcools de chauffage, d'éclairage, etc., ou utilisés dans l'industrie chimique. En même temps, il a fait une étude sur les dénaturants et les alcools dénaturés. Bien que son objectif principal ait été de guider les chimistes dans leurs analyses, il lui a paru indispensable de donner d'abord les définitions des produits au triple point de vue technique, commercial et industriel, d'indiquer ensuite les diverses altérations, fraudes ou falsifications possibles et de résumer les législations françaises et étrangères sur cette matière. Une étude sur l'alcoométrie, quelques tables numériques et des renseignements utiles complètent cet intéressant travail.

**Alcool méthylique, vinaigres**, par L. Calvet. Prix relié, 6 francs.

Dans la première partie de ce volume, consacrée à l'alcool méthylique, l'auteur définit d'abord les produits que le chimiste peut être appelé à rencontrer (méthylène brut, méthylène ordinaire, méthylène type Régie, enfin, alcool méthylique pur). Il passe en revue la législation spéciale de l'alcool méthylique, puis il indique les procédés d'analyse et d'essai industriel.

La seconde partie, qui est la plus importante, est consacrée aux vinaigres, aux acides acétiques, aux acétates, à l'acétone, à l'huile d'acétone. L'auteur y donne d'abord la définition des vinaigres dans les divers pays, puis la législation française sur les vinaigres et acides acétiques et les diverses réglementations dont ils sont l'objet en France et à l'étranger.

Vient ensuite la partie analytique proprement dite, qui est traitée d'une manière très complète.

Dans une troisième partie, M. Calvet a réuni des tableaux et données numériques très utiles.

Enfin, on trouvera dans ce volume tous les textes législatifs et administratifs concernant les méthylènes, les vinaigres et les acides acétiques.

**Huiles minérales**, par Henri Delehay, chimiste en chef du laboratoire du ministère des Finances, à Rouen. Prix relié, 4 francs.

La première partie de cet ouvrage présente l'étude de la constitution des pétroles et la classification des produits pétroliers. La seconde partie contient la description des différents procédés analytiques, et la troisième est consacrée à l'interprétation des résultats. L'auteur y a étudié plus particulièrement les huiles de schiste, les benzines du gaz riche, les brais, les paraffines, l'ozokérite, la cire de lignite, la vaseline, les bitumes et asphaltes et les benzols. Dans un appendice, se trouvent réunies des notes diverses dont les chimistes pourront fréquemment tirer parti : distinction des huiles de pétrole américaines et russes, tableaux de distillation, coefficients de dilatation, etc., enfin les diverses lois et règlements concernant les huiles minérales.

**Chaux, ciments et plâtres**, par E. Leduc et G. Chenu. Prix relié, 6 francs.

L'examen de ces divers produits comporte non seulement l'analyse chimique, mais aussi des essais physiques et mécaniques. Pour l'analyse chimique, les auteurs ont résumé dans des tableaux la marche systématique de ces analyses. Les essais physiques et mécaniques sont effectués suivant les conclusions de la Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction (ministère des Travaux publics). Ces essais doivent être faits très méthodiquement ; les auteurs entrent à leur sujet dans tous les détails nécessaires, et les figures qui accompagnent le texte donnent une idée exacte de ces essais.

Les auteurs indiquent quelles sont les conclusions qu'on peut légitimement tirer de ces divers essais, et ils mettent les experts en garde contre la tendance qu'ils pourraient avoir à donner aux résultats de l'analyse une valeur trop abstraite. Les analystes puiseront dans ce volume les renseignements les plus utiles.

Les auteurs ont donné en appendice les cahiers des charges français et étrangers.

---

**Cours de technologie**, par J. LOMBARD, chef de travaux à l'École d'arts et métiers de Lille, et MASVIEL, chef de travaux à l'École d'arts et métiers d'Aix-en-Provence, tome I : Bois (*Généralités, assemblage, outillage, procédés d'exécution*). 4 vol. de 153 pages. (Dunod et Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix cartonné : 4 fr.50. — Dans ce volume, publié à l'usage des Ecoles pratiques de commerce et des Ecoles professionnelles, les auteurs étudient tout d'abord les bois, les soins à leur donner afin de les amener dans des conditions favorables à leur mise en œuvre, et les dispositions générales des ouvrages en bois. Ils examinent ensuite la méthode générale de travail et d'outillage qui permet leur application. Ils terminent cette étude par l'exposé des procédés d'exécution, qu'ils complètent par quelques applications.

Ils passent en revue, dans cette première partie des cours de technologie appliquée aux bois, les matériaux et les moyens dont disposent les menuisiers dans les petites industries travaillant à la main.

Cet ouvrage est très bien édité et de nombreuses figures en rendent le texte très clair.

---

**Cours de chimie industrielle**, par D. TOMBECK, docteur ès sciences, ancien professeur à l'École supérieure et pratique de commerce et d'industrie de Paris, et E. GODARD, professeur à l'École pratique d'industrie de Boulogne-sur-Mer. 4 vol. de 334 pages. (Dunod et Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix cartonné : 3 fr. 75. — Ce cours de chimie industrielle doit être, comme l'indiquent les auteurs, présenté d'une manière simple et rapide, étant données les conditions dans lesquelles il est professé. Les auteurs ont su lui donner cette clarté nécessaire, à laquelle contribuent les nombreuses figures schématiques dont ils ont accompagné le texte.

Ils ont eu l'excellente idée d'ajouter en petit texte des « lectures » des plus intéressantes. Citons notamment celles concernant l'épuration des eaux, la soudure autogène et l'éclairage.

---

**Cours de chimie (section commerciale)**, par Eug. CHARABOT, docteur ès sciences, inspecteur de l'enseignement technique, professeur à l'École des hautes études commerciales, et C. MILHAU, professeur à l'École pratique de commerce et d'industrie de Béziers. Préface de M. HALLER, membre de l'Institut. 4 vol. de 372 pages. (Dunod et Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. — Ce volume, écrit d'une manière très claire, témoigne de grandes qualités pédagogiques. Il nous semble destiné à bien remplir son but, qui est de faire saisir les liens étroits qui existent entre la science pure et ses applications immédiates. Il doit servir d'introduction aux cours de marchandises, de technologie et d'analyse, qui occupent dans le haut enseignement commercial une place importante.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**La coloration artificielle des matières alimentaires** (*Annales des falsifications*). — L'Académie de médecine et le Conseil supérieur d'hygiène publique de France ont été récemment appelés à se prononcer sur la coloration artificielle des matières alimentaires.

La première de ces assemblées a, dans sa séance du 22 février 1910, adopté les conclusions du rapport de M. Pouchet (1).

Le Conseil supérieur d'hygiène publique de France a, dans sa séance du 9 mai 1910, adopté les conclusions du rapport qui lui a été présenté sur la question par M. le Dr Chassevant (2).

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 204.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 331.

Les deux assemblées ont émis l'avis que, d'une manière générale, la coloration artificielle des boissons et denrées alimentaires présente des inconvénients pour la santé publique et doit être interdite.

Toutefois, elles ont admis que des exceptions pouvaient être admises à l'égard de certains produits.

Le tableau suivant a été établi par le Service de la répression des fraudes en se basant, tant sur les avis précités que sur les textes législatifs ou réglementaires existant :

**VINS.** — Ne peuvent être colorés artificiellement (Loi du 11 juillet 1891 et décret du 3 septembre 1907).

**EAU-DE-VIE.** (Eau-de-vie de vin, rhum, etc.). — Peuvent être colorés avec le caramel seulement.

**CIDRES ET POIRÉS.** — Peuvent être colorés avec la cochenille, le caramel ou l'infusion de chicorée seulement (Art. 4 du décret du 28 juillet 1908 sur les cidres et poirés).

**HYDROMELS.** — Peuvent être colorés avec la cochenille ou l'orseille seulement (Art. 2 du décret du 2 mai 1911).

**BIÈRES.** — Peuvent être colorées seulement au moyen du caramel, ou d'extraits obtenus par la torréfaction des céréales (Art. 3 du décret du 28 juillet 1908 sur les bières).

**BOISSONS QUELCONQUES.** — Peuvent être colorées seulement avec des colorants végétaux inoffensifs.

**VINAIGRES.** — Peuvent être colorés seulement au moyen du caramel, de la cochenille ou de l'orseille, mais l'étiquette doit porter la mention *coloré* (Art. 5 du décret du 28 juillet 1908 sur les vinaigres).

**LIQUEURS ET SIROPS.** — Peuvent être colorés avec les colorants végétaux inoffensifs ou la cochenille. Toutefois les liqueurs (liqueurs seulement et non les sirops) peuvent être colorés avec certains dérivés de la houille, dont la liste figure à l'arrêté du 4 juillet 1910 (voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 204 et 371).

Mais, lorsque les liqueurs ou sirops de cassis, de cerises, de merises, de groseilles ou de framboises, qui sont naturellement colorés, ont été additionnés d'une matière colorante, l'étiquette doit porter la mention *coloré* ou *fantaisie* (Art. 4 et 7 du décret du 28 juillet 1908 sur les liqueurs et sirops et arrêté du 4 juillet 1910) (voir *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 364 et 366 ; 1910, p. 204 et 371).

**BEURRES.** — Peuvent être colorés seulement avec des colorants végétaux inoffensifs (Art. 1<sup>er</sup> de la loi du 16 avril 1897, modifiée par la loi du 23 juillet 1907).

**MARGARINES.** — La loi précitée du 16 avril 1897 interdit formellement leur coloration.

**GRAISSES ET HUILES.** — Peuvent être colorées seulement avec des colorants végétaux inoffensifs.

(Cette autorisation résulte des usages admis et de ce fait que la loi du 16 avril 1897 autorise la coloration du beurre).

**SUCRES.** — Peuvent être azurés avec l'outremer ou le bleu d'indanthrène ou blondis avec le caramel (Art. 2 de l'arrêté du 19 décembre 1910).

**MIEL.** — Ne doit pas être coloré artificiellement (Art. 5 du décret du 19 décembre 1910).

**MIEL ARTIFICIEL OU DE FANTAISIE ET PRODUITS DE LA CONFISERIE.** (Su-

ererie, fruits confits, pâtes de fruits). — Peuvent être colorés avec des colorants végétaux inoffensifs ou de la cochenille.

Les fruits verts confits peuvent être reverdis au sulfate de cuivre, pourvu que la quantité de sel de cuivre (calculée en cuivre métallique) ne dépasse pas 100 milligr. par kilo de produit.

A titre exceptionnel, les sucreries, fruits confits et pâtes de fruits peuvent être colorés avec les dérivés de la houille énumérés à l'article 3 de l'arrêté du 19 décembre 1910.

En outre, ils peuvent être colorés avec des colorants minéraux inoffensifs, tels que le noir de fumée, les oxydes de fer et l'outremer.

Toutefois, en ce qui concerne les sucreries contenant du suc de réglisse, la partie colorée doit renfermer au moins 4 p. 100 de suc de réglisse.

L'emploi de l'or, de l'argent, de l'aluminium purs est autorisé pour la métallisation des sucreries (Art. 9, paragraphe 9, art. 27 du décret du 19 décembre 1910 et arrêté de même date).

CONFITURES, GELÉES, MARMELADES. — Peuvent être colorées seulement avec la cochenille et les colorants végétaux inoffensifs, mais l'étiquette doit porter la mention *coloré* ou *fantaisie*.

PÂTES ALIMENTAIRES. — Peuvent être colorées seulement avec des colorants végétaux inoffensifs ou avec le jaune naphtol S.

PRODUITS DE LA PÂTISSERIE ET DE LA BOULANGERIE. — Peuvent être colorés avec la cochenille ou des colorants végétaux inoffensifs.

CONSERVES DE VIANDES ET PRODUITS DE LA CHARCUTERIE. — Peuvent être colorés avec des matières colorantes végétales inoffensives ou avec la cochenille. Les dérivés de la houille, visés précédemment, peuvent être employés pour colorer les enveloppes (boyaux servant à préparer les saucisses et les saucissons).

CONSERVES DE LÉGUMES OU DE FRUITS. -- Peuvent être colorés au moyen de colorants végétaux inoffensifs ou de cochenille.

Les fruits ou légumes verts peuvent être colorés au moyen du sulfate de cuivre, à condition de ne pas retenir plus de 120 milligr. de cuivre (calculé en cuivre métallique) pour 100gr. de conserve égouttée.

---

**Coloration artificielle des eaux-de-vie.** — Le Conseil supérieur d'hygiène publique de France a, dans sa séance du 11 décembre 1911, approuvé les conclusions d'un rapport du D<sup>r</sup> Chassevant, relatif à la coloration artificielle des eaux-de-vie.

On sait que les eaux-de-vie naturelles ne peuvent être colorées qu'au moyen du caramel, tandis que, pour les eaux-de-vie de fantaisie, on peut employer un colorant autorisé quelconque. M. Chassevant conclut que les eaux-de-vie, qui sont d'un usage courant, ne peuvent pas être colorées au moyen de matières colorantes dérivées de la houille.

---

**Conférences populaires publiques de la Société d'hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme.** — La Société scientifique d'hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme, dont le président est M. le professeur Armand Gautier, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, et qui compte parmi ses membres un grand nombre des personnalités scientifiques les plus connues, organise une série de conférences populaires publiques, avec projections, qui auront lieu le

dimanche après-midi dans le grand amphithéâtre de l'Institut océanographique, 193, rue Saint-Jacques.

Ces conférences ont pour but d'instruire le grand public sur les moyens pratiques de se nourrir conformément aux règles de l'hygiène et de l'alimentation rationnelle. En permettant à chacun de retirer tout le profit désirable de ses dépenses alimentaires, elles contribueront à l'amélioration du bien-être et de la santé générale. Voici la liste des sujets qui seront traités :

Dimanche 25 février 1912, à 4 heures : *La matière vivante. Son origine. Les lois de ses accroissements*, par M. Alphonse Berget, chargé de conférences à la Sorbonne, professeur à l'Institut océanographique.

Dimanche 3 mars, à 4 heures : *Si nous apprenions enfin à manger!* par M. Armand Hemmerding, agrégé des sciences physiques.

Dimanche 10 mars, à 4 heures : *Le moteur humain. Son alimentation. Son rendement*, par le Dr J. P. Langlois, professeur agrégé à la Faculté de médecine, directeur de la *Revue générale des sciences*.

Dimanche 17 mars, à 4 heures : *Les ressources alimentaires de la mer*, par le Dr Paul Portier, professeur à l'Institut océanographique.

Dimanche 24 mars, à 4 heures : *Le pain et les exigences de l'alimentation rationnelle*, par M. Emile Fleurent, professeur au Conservatoire des arts et métiers.

---

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

**CHIMISTE** 30 ans, hollandais, diplômé de l'École de Delf, connaissant l'industrie des parfums et de la bière, désire situation. — Adresser les offres à M. Schwarz, 22, rue des Ecoles, à Paris.

---

Le Gérant : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Méthode de recherche et de dosage de l'arsenic dans les composés organiques.

Par MM. GIUSEPPE BRESSANIN.

Dans un travail antérieur, j'ai indiqué un procédé de recherche et de dosage de l'arsenic dans les composés inorganiques, fondé sur l'insolubilité de l'iodure d'arsenic en liqueur sulfurique ou chlorhydrique. Dans le présent travail, j'ai recherché si une telle méthode peut s'appliquer au dosage de l'arsenic dans les composés organiques.

Les corps organiques que j'ai expérimentés ont été le *cacodylate de sodium*, l'*arrhénal*, l'*atoxyl* et le *salvarsan* ou 606. Dans ces composés, l'arsenic ne se trouve pas à l'état d'ion, ce qui fait que les diverses réactions sont négatives ou peu sensibles :

Le réactif à l'iodure de potassium, expérimenté sur ces composés en solution sulfurique à 45° Baumé, a montré une grande sensibilité et donné différents précipités.

Seul, le 606 fait exception, car il ne donne aucun précipité.

*Atoxyl*. — Précipité marron.

*Cacodylate*. — Précipité rouge-vineux.

*Arrhénal*. — Précipité jaune.

Ces différences se constatent encore avec un centième de milligr. de substance par cc.

Avec le cacodylate de sodium, on observe un phénomène spécial, qui consiste en ce que, en même temps que se forme le précipité, il se dégage une forte odeur de cacodyle. Cette odeur se perçoit encore avec  $\frac{1}{40.000}$  de milligr. par cc., dilution à laquelle il ne se produit plus qu'une faible coloration jaune.

Obtenant ainsi avec ces composés un précipité, j'ai pensé à doser l'arsenic suivant la méthode précédemment décrite, mais les résultats, particulièrement avec le cacodylate de sodium et l'atoxyl, ont laissé à désirer au point de vue de l'exactitude. Evidemment, avec ces composés, les réactions sont plus complexes, et, comme j'attribuais à la présence des substances organiques l'inexactitude des résultats, j'ai pensé à les décomposer par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré.

Dans un petit ballon en verre d'Iéna, à long col, j'ai introduit

AVRIL 1912.

un poids de substance variant de 2 à 4 décigrammes, puis 10cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, et j'ai chauffé avec précaution pendant 2 heures environ.

On chauffe sur une toile métallique, la flamme ne devant pas avoir plus de 3 centimètres de hauteur et ne devant pas atteindre la toile métallique. Cette précaution est particulièrement nécessaire pour le cacodylate, car un chauffage trop énergique amènerait une perte en oxyde de cacodyle. Il y a production d'acide sulfureux pendant la chauffe.

On verse le contenu du ballon dans un matras gradué de 200cc.; on lave soigneusement avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 45° Baumé, et l'on complète, avec ce même acide, le volume de 200cc.

Sur une partie aliquote, on dose l'arsenic d'après le procédé décrit pour les produits inorganiques; on a obtenu :

*Cacodylate de sodium* pesé 0,264; trouvé 0,26286  
 — — — 0,200; — 0,1994.

La quantité d'eau du cacodylate a été calculée sur la substance séchée à 100°. Il contenait 29,6p.100 d'eau.

*L'arrhénal* ou *méthylarsinate de sodium* a comme formule :



Pour l'analyse quantitative de ce composé, il existe différentes méthodes, celles d'Astruc, Trillat et Adrian, Bougault, etc. Les deux premières méthodes donnent des résultats exacts avec des produits purs, en l'absence de substances étrangères à réaction alcaline ou en l'absence de chlorures.

Par la méthode que j'ai étudiée, les résultats obtenus ont été les suivants :

*Arrhénal* pesé 0,200; trouvé, 0,1997  
 — — — 0,2634; — 0,2628.

*L'atoxyl* est le sel de sodium de l'acide p. amidophénylarsinique.

J'ai obtenu les résultats suivants :

*Atoxyl* pesé, 0,2664, arsenic trouvé, 0,0591

Etant donné le rapport

$$\frac{75 \text{ (arsenic de l'atoxyl)}}{239 \text{ (p. m. de l'atoxyl)}} = \frac{0,0591}{x}$$

on a :  $x = 0,1883$  d'atoxyl anhydre.

En calculant comme eau la différence entre l'atoxyl trouvé et celui pesé, c'est-à-dire 0,0781, et faisant la proportion, on a :

$$\frac{0,1883}{0,0781} = \frac{239}{x}$$

$x = 99,4$ , qui correspond à 5,503 molécules d'eau.

La quantité d'eau déterminés par voie indirecte correspond parfaitement avec celle trouvée par dessiccation à 100°. L'atoxyl perd 29,31 p.100 d'eau, ce qui correspond à 5,50 molécules d'eau.

*Atoxyl* pesé 0,200 ; trouvé 0,1998.

Pour le dosage de l'atoxyl, il existe plusieurs méthodes : celle de Labat (précipitation par un excès de liqueur titrée d'argent), celle de Inghersheimer et Rothman, par coloration avec le nitrate de sodium et l' $\alpha$ -naphtol, et enfin celle de Bougault (arrhénal).

Le dernier composé arsenical que j'ai expérimenté est le 606 ou bichlorhydrate de dioxydiamido-arsénobenzol préparé par Ehrlich et Hata.

Ce composé est vendu dans le commerce en flacons fermés à la lampe et se présente sous forme de poudre microcristalline, de couleur jaune-serin. A 175°, il se décompose sans fondre. Il donne avec l'eau une solution jaune, présentant une réaction fortement acide. En solution sulfurique à 45° Baumé, il ne précipite pas par l'iodure de potassium.

Avec  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentré (D=1,84), il se produit une vive réaction avec dégagement d'acide sulfureux ; puis en diluant à 45° Baumé, l'iodure de potassium donne un précipité jaune. La détermination de l'eau m'a donné 8,60 p.100.

Le dosage de l'arsenic a fourni les résultats suivants :

Substance pesée 0 gr.1246 ; arsenic trouvé 0 gr.0387 soit 31,05 p.100, et, en tenant compte de l'eau d'hydratation, 33,94 p.100 (chiffre théorique 34 p.100).

*Institut chimico-pharmaceutique  
et toxicologique de l'Université de Padoue.*

### **Remarques sur un procédé de dosage de l'acide urique par une liqueur titrée d'iode,**

Par M. H. CARON,

Maitre de conférences à la Faculté libre des sciences de Lille.

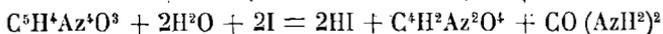
Les *Annales de chimie analytique* (1) ont signalé dernièrement un travail de M. le Dr Pizzorno sur le dosage de l'acide urique dans l'urine à l'aide d'une solution titrée d'iode.

La méthode nous ayant paru sujette à critique, nous avons cherché à la vérifier, et les résultats ont confirmé nos prévisions, ainsi qu'on va pouvoir en juger.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 403.

Rappelons d'abord brièvement le principe et la technique du procédé.

Lorsqu'on traite l'urine par l'iode, l'acide urique est oxydé et transformé en alloxane et urée d'après la réaction :



L'équation indique qu'une molécule d'acide urique, pesant 168, peut absorber deux atomes d'iode pesant 254.

Pour effectuer le dosage, l'auteur recommande de clarifier l'urine par la chaleur, de la filtrer, après refroidissement, sur du noir animal, afin de la décolorer le plus possible. Si l'urine contenait de l'albumine, il faudrait précipiter celle-ci par l'acide acétique, en présence du chlorure de sodium et au bain-marie; d'autre part, si le dépôt renfermait de l'acide urique, on le ferait dissoudre au préalable en employant un peu de carbonate de sodium.

A 100 cc. d'urine ainsi clarifiée et décolorée, on ajoute 50 cc. d'iode N/20, puis goutte à goutte une solution d'hyposulfite de sodium N/20, jusqu'à ce que le liquide ne soit plus que faiblement coloré; on additionne alors de 5 cc. d'empois d'amidon et finalement d'hyposulfite de sodium pour faire disparaître la coloration bleue obtenue.

En appelant  $n$  le volume d'hyposulfite employé,  $(50 - n)$  exprime le nombre de cc. d'iode utilisés pour oxyder l'acide urique, et ce nombre, multiplié par 0,042, donne la quantité d'acide urique contenue dans un litre d'urine.

Nous avons suivi dans nos essais de vérification ce mode opératoire, auquel nous avons fait subir une légère modification, qui d'ailleurs n'exerce aucune influence sur les résultats. Comme il est plus facile de saisir le terme de la réaction en colorant l'empois qu'en le décolorant après avoir mis l'urine en contact avec les 50 cc. d'iode, nous avons ajouté 50 cc. d'une solution correspondante d'hyposulfite de sodium, puis peu à peu la liqueur titrée d'iode en présence de l'empois d'amidon.

Ce procédé est, comme le voit, très simple et très rapide; malheureusement il est défectueux, parce que, d'une part, le traitement au noir animal occasionne des pertes variables d'acide urique et, d'autre part, parce que la durée du contact avec l'iode modifie considérablement les résultats.

*Influence du noir animal.* — D'après les extraits que nous avons eus sous les yeux, l'auteur de la méthode n'attribue au noir animal qu'un rôle décolorant; or celui-ci enlève à l'urine une certaine quantité de corps oxydables par l'iode et notamment

de l'acide urique. Cette élimination varie avec la qualité et la quantité de noir employé, ainsi qu'avec la durée de son contact.

Voici quelques essais qui en témoignent et qui ont porté sur une urine contenant, par litre, 0gr.63 d'acide urique et de composés xanthiques dosés par la méthode Haycraft-Denigès.

100 cc. d'urine, non décolorée par le noir, ont été traités par 50 cc. d'iode N/20 ; après cinq minutes de contact, on a ajouté 50 cc. d'hyposulfite de sodium N/20, puis 5 cc. d'empois d'amidon, et peu à peu de la liqueur titrée d'iode jusqu'à coloration bleue ; il a fallu 16cc.5 d'iode N/20, correspondant à 0gr.693 d'acide urique ; d'autre part, diverses prises d'essai de 130 cc. de la même urine furent agitées avec 10 gr. de noir animal en grains, puis filtrées, soit immédiatement, soit après contact de 15 minutes, de 30 minutes ou d'une heure ; 100 cc. de chaque urine décolorée, traités comme précédemment, absorbèrent, au lieu de 16cc.5, successivement :

14cc.2,      11cc.5,      10cc.3      et      10 cc. d'iode N/20

correspondant à :

596 milligr., 483 milligr., 432 milligr.      et 420 millig.

d'acide urique.

Un autre échantillon, agité pendant 15 minutes avec 20 gr. du même noir, n'exigea plus que 9cc.2 d'iode, correspondant à 386 milligr. d'acide urique.

Nous avons pareillement fait agir sur une urine quatre sortes différentes de noir animal : un noir en gros grains, un deuxième en grains plus petits, les deux derniers en poudre ; les volumes d'iode N/20 utilisés après des contacts identiques de 15 minutes pour le noir et de 5 minutes pour l'iode, furent respectivement de :

13 cc.6,      12cc.6,      8cc.1      et      6cc.2

correspondant à :

571 milligr., 529 milligr., 340 milligr. et 260 milligr.

d'acide urique.

Ces proportions de plus en plus faibles correspondaient à des décolorations de plus en plus accentuées.

Afin d'établir très nettement l'élimination de l'acide urique et des corps semblables par le noir, nous avons effectué, sur la même urine, trois dosages d'après la méthode Haycraft-Denigès, le premier avec l'urine telle quelle, le second avec l'urine agitée pendant quelques minutes avec un noir animal possédant un

assez grand pouvoir décolorant et le troisième avec l'urine laissée pendant une heure en contact avec ce noir (125 cc. d'urine et 10 gr. de noir).

Le premier titrage a donné 525 milligr. d'acide urique; le deuxième 147 milligr. et le dernier 0,20 milligr. seulement.

Dans ce dernier cas, l'absorption de l'acide urique a été, comme on le voit, presque totale.

*Influence de l'iode.* — Les chiffres obtenus par cette méthode varient légèrement aussi avec la quantité d'iode mis en présence de l'urine, mais c'est principalement la durée du contact qui donne lieu à des écarts considérables.

Par exemple, 100 cc. d'urine, traités par 20 cc. d'iode N/10, en ont absorbé 5 cc. après 2 minutes, 7 cc. après 15 minutes et 9 cc. après une heure de contact; ces chiffres équivalent à 0gr.462, 0gr.588 et 0gr.756 d'acide urique

Voici, enfin, des essais où se trouvent réunies l'influence du noir et celle de la durée du contact avec l'iode: ils ont porté sur une urine accusant 0gr.63 d'acide urique par la méthode Haycraft-Denigès.

1° 100 cc. d'urine, non traitée par le noir animal, ont été additionnés de 20 cc. d'iode N/10, puis, après 5 minutes de contact, de 20 cc. d'hyposulfite de sodium N/10, enfin d'empois d'amidon et d'iode N/10 jusqu'à coloration bleue.

Iode employé = 9cc.4, correspondant à acide urique 0gr.7896.

2° 100 cc. d'urine, non colorée, traités comme précédemment, mais laissés en contact pendant 30 minutes avec l'iode.

Iode employé = 12 cc., correspondant à acide urique 1gr.008.

3° 100 cc. d'urine, décolorée par un noir fin; durée du contact avec le noir: 5 minutes; avec l'iode: 5 minutes.

Iode employé = 4cc.1, correspondant à acide urique 0gr.3444.

4° 100 cc. d'urine, décolorée par le même noir; durée du contact avec le noir: 5 minutes; avec l'iode: 30 minutes.

Iode employé = 6cc.5, correspondant à acide urique 0gr.546.

5° 100 cc. d'urine, décolorée par le même noir; durée du contact avec le noir: 30 minutes; avec l'iode: 5 minutes.

Iode employé = 2cc.8, correspondant à acide urique 0gr.2352.

6° 100 cc. d'urine, décolorée par le même noir; durée du contact avec le noir: 30 minutes; avec l'iode: 30 minutes.

Iode employé = 4 cc., correspondant à acide urique 0gr.3948.

Dans ces divers titrages, effectués sur le même produit, les quantités d'acide urique ont donc varié depuis 1gr.008 jusqu'à 0gr.2352.

En résumé, le dosage effectué d'après le procédé Pizzorno est

soumis tout particulièrement à deux influences inverses : d'un côté, celle du noir, qui, éliminant une certaine quantité d'acide urique et d'autres substances oxydables, diminue la proportion d'iode absorbée ; de l'autre, la durée du contact avec l'iode, qui, au contraire, augmente la proportion d'iode absorbée. On peut aisément prévoir que, dans certains cas, il peut y avoir compensation, et c'est pourquoi sans doute M. Pizzorno a pu trouver des chiffres se rapprochant de ceux fournis par les méthodes ordinaires, mais cette concordance n'est qu'accidentelle et n'a chance de se produire que pour certaines variétés de noir et pour quelques urines ; le plus souvent les résultats obtenus seront inexacts.

Donc, pour appliquer l'action de l'iode sur l'acide urique au dosage de cet élément dans l'urine, il faut, au préalable, l'isoler des autres substances oxydables, le précipiter, par exemple, à l'état d'urate d'ammoniaque, suivant la méthode indiquée par M. Ronchèse (1).

---

### **Dosage de la chaux en présence de la magnésie,**

Par M. E. C. CARRON, ingénieur-chimiste.

Les difficultés inhérentes à la séparation et au dosage rigoureux des oxydes de calcium et de magnésium, dans un minéral ou dans une solution contenant des sels de ces deux métaux, causent fréquemment de grosses déceptions aux chimistes même les mieux exercés.

Les deux méthodes ordinairement employées sont influencées par des causes trop nombreuses pour qu'on puisse les considérer comme parfaites.

La précipitation de la chaux par  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , même en présence de l'alcool absolu, ne se fait bien qu'autant que cet alcali se trouve en quantité notable, et, d'autre part, on est le plus souvent obligé de redissoudre le précipité, qui contient toujours une certaine proportion de  $\text{SO}^4\text{Mg}$ .

La méthode classique, qui consiste à précipiter la chaux sous forme d'oxalate, est encore plus sujette à caution. Sans doute, un analyste très habitué aux essais de calcaires obtiendra avec elle des résultats satisfaisants, grâce aux conditions de précipitation, de température et de temps qu'il peut connaître à fond ; mais le chimiste moins expérimenté dans ce genre d'analyses aboutira maintes fois à des erreurs, tout en apportant à ses dosages les plus grandes précautions.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 264.

C'est ainsi que, dans une solution contenant environ 20 à 30 fois plus de MgO que de CaO, il est difficile d'affirmer qu'on obtient par cette méthode la quantité rigoureusement exacte de chaux qui s'y trouve.

Malgré la précipitation sous forme d'oxalate, dans une solution franchement acétique, les conditions de temps, de température, les quantités elles-mêmes d'oxalate d'ammoniaque ajouté, influent sur les résultats.

Quoiqu'en disent les auteurs, l'acétate d'ammoniaque, même en présence d'une grande quantité d'acide acétique, n'empêche pas la précipitation d'une partie de l'oxalate de magnésie formé. Le résultat ne pourra donc être considéré comme à peu près exact qu'autant qu'on fera sur le précipité plusieurs redissolutions et reprécipitations successives, ce qui ne va pas sans entraîner de nombreuses chances d'erreurs.

La méthode de M. Liesse (1), qui consiste à diluer la solution jusqu'au point de solubilité de l'oxalate de magnésie, présente l'inconvénient de faire entrer en ligne de compte une trop grande quantité de liquide, qui ne peut que retarder l'essai.

Aussi bien, comme la plupart du temps, dans les analyses commerciales, les résultats doivent être non seulement exacts, mais encore rapidement obtenus, il m'a paru bon de signaler avec quelques détails la méthode que j'utilise et qui s'est montrée très exacte dans tous les cas.

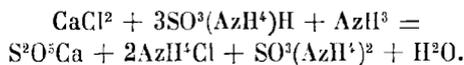
Cette méthode est basée sur la formation d'un sulfite neutre de calcium, insoluble en liqueur ammoniacale; ce sulfite est calciné et pesé sous forme de  $\text{SO}^2\text{Ca}$ .

*Mode opératoire.* — La solution des chlorures de calcium et de magnésium, qui peut contenir une certaine quantité d' $\text{AzH}^2\text{Cl}$  et de  $\text{AzH}^3$ , est concentrée jusqu'à 60 ou 80 cc. A ce moment, si la solution est encore trop ammoniacale, on la neutralise à l'aide de quelques gouttes d' $\text{HCl}$  au 1/3, en ayant soin toutefois de laisser la liqueur très légèrement alcaline; on l'additionne ensuite de 20 cc. de bisulfite d'ammonium pur ou d'une quantité égale de bisulfite de soude exempt de fer et de chaux; on chauffe vers 90°, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'ébullition commence à se produire à la partie inférieure du verre; au bout d'un instant, il se forme, au sein du liquide, un précipité cristallin, qui demeure en suspension; on verse à ce moment dans la solution chaude 20 cc. d'ammoniaque pure à 22° Baumé,

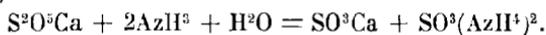
(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 7.

en se servant d'un agitateur plongeant jusqu'au fond du verre, afin d'éviter les projections.

La réaction qui se produit répond à la formule suivante :



Au moment de l'addition de  $\text{AzH}^3$  en excès, le bisulfite de calcium cède une partie de son acide sulfureux et se transforme en sulfite neutre qui se dépose, et il se forme du sulfite d'ammoniaque ;



Après une heure de repos, on peut filtrer sur un filtre serré et laver à l'eau chaude légèrement ammoniacale. Le précipité se présente en prismes hexagonaux très réguliers, qu'on peut laver très facilement. Il faut éviter, pour cette opération, d'employer de l'eau même très légèrement sulfureuse, qui pourrait dissoudre une partie du précipité. On sèche à l'étuve à  $100^\circ$ , et l'on porte au moufle dans un creuset de platine ou de quartz, après avoir arrosé le filtre d'une solution saturée et sulfurique de sulfate d'ammoniaque ; on sèche d'abord sur le devant du moufle, et l'on calcine graduellement jusqu'au rouge vif.

L'addition de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  et de sulfate d'ammoniaque a pour but de transformer complètement en sulfate le sulfite qui, sans cette précaution, pourrait donner un mélange de sulfate et de sulfure.

En se conformant exactement aux conditions ci-dessus indiquées, un dosage n'exige pas plus de 3 heures. Cette méthode peut s'appliquer en présence du zinc, du nickel ou du cobalt.

Il arrive souvent que le bisulfite de soude du commerce contient un peu de fer, qui peut se déposer avec le sulfite de chaux, surtout si on laisse la solution reposer trop longtemps ; mais si l'on filtre au bout d'une heure au plus, le fer n'a pas encore eu le temps de se précipiter et ne fausse pas les résultats. On peut, d'ailleurs, obtenir très rapidement un réactif parfait en sur-saturant une solution d'ammoniaque pure à  $22^\circ$  par un courant de  $\text{SO}^2$ .

La magnésie peut être dosée dans le reste de la liqueur en ayant soin de chasser préalablement la totalité de l'acide sulfureux, qui empêcherait la précipitation du phosphate ammoniacomagnésien. Pour y parvenir rapidement, il est nécessaire d'employer un moyen mécanique : avant de rendre la solution chlorhydrique, on y projette quelques cristaux de carbonate d'ammoniaque. L'addition d' $\text{HCl}$  produit ainsi une assez grande quantité de  $\text{CO}^2$ , qui facilite beaucoup le départ de  $\text{SO}^2$ .

## Sur un procédé commode et rapide de dosage du tannin dans ses solutions et particulièrement dans les vins,

Par M. PHILIPPE MALVEZIN, professeur aux laboratoires Bourbouze.

Ayant eu l'occasion de pratiquer un grand nombre de dosages de tannin dans les vins par le procédé classique consistant à précipiter le tannin sous forme de combinaison zincique insoluble par l'acétate de zinc ammoniacal, à redissoudre le précipité dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  étendu et à titrer la liqueur ainsi obtenue par le permanganate de potasse N/10, j'ai été amené à lui faire subir certaines améliorations qui font l'objet de la présente note.

Rappelons d'abord que les liqueurs nécessaires au dosage sont :

1° Une solution de permanganate de potasse N/10 récemment préparée ;

2° Une solution d'acétate de zinc ammoniacal obtenue en dissolvant 10 gr. de  $\text{ZnO}$  précipité dans la quantité nécessaire d'acide acétique ; on ajoute 80 cc. d'ammoniaque, et l'on complète le volume d'un litre avec l'eau distillée ;

3° Une solution d'acide sulfurique étendu formée de :

Eau distillée . . . . .	100 cc.
$\text{SO}^4\text{H}^2$ pur . . . . .	2 cc.5.

On dispose sur un entonnoir de Joulie un filtre sans plis d'au moins 10 centim. de diamètre, puis on procède au dosage en suivant exactement les prescriptions suivantes : on met dans un vase de Bohême 10 cc. de vin et 10 cc. de la solution d'acétate de zinc, puis on fait bouillir pendant 5 minutes ; on jette la liqueur sur le filtre sans plis ; on lave ensuite le vase et le filtre avec un peu d'eau distillée ; on dispose sous l'entonnoir un matras ou un vase à saturation d'environ 200 cc., puis on lave le filtre avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  étendu ; si l'on opère avec un vin rouge, la liqueur qui filtre à ce moment est rouge-groseille, la matière colorante combinée au tannin étant avivée par  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Tout le précipité se dissout de cette façon sur le filtre ; on recueille le filtratum, sur lequel on procède au titrage par la solution de permanganate de potasse N/10 à la température de 60 à 70°.

Si le liquide sur lequel on a à effectuer le titrage est rouge (vins rouges), on n'a pas à se préoccuper de cette coloration, qui disparaît peu à peu sous l'influence du permanganate de

potasse, pour faire place à une teinte qui est d'abord jaune d'or, puis jaune plus pâle.

On doit ajouter le permanganate *5 gouttes par 5 gouttes* et ne s'arrêter que lorsqu'on obtient une coloration *rosée* persistant pendant au moins trois minutes, en agitant de temps en temps.

Pendant ce temps, la liqueur se trouble. Pour les vins pauvres en tannin (vins blancs), le trouble est parfois à peine perceptible, aussi faut-il ne se fier qu'au changement de coloration qui est très net.

Le résultat est donné par :  $n \times 0,120 =$  tannin en gr. de gallo-tannin par litre,  $n$  étant le nombre de cc. de permanganate N/10 utilisés. J'ai constaté qu'il est très important de n'ajouter le permanganate que *5 gouttes par 5 gouttes*, surtout lorsqu'on approche du terme de la réaction, c'est-à-dire lorsqu'il faut environ  $1/2$  minute pour que la coloration rose disparaisse en agitant de temps en temps.

Il est également utile que les solutions, et particulièrement celle de permanganate, ne soient pas trop anciennes; enfin l'opération doit se faire dans un endroit aussi bien éclairé que possible, soit au jour, soit de préférence à la lumière artificielle.

J'ai eu l'occasion d'effectuer un grand nombre d'analyses de contrôle sur des vins, ainsi que sur des solutions titrées de tannin, et j'ai constaté qu'avec un peu d'habitude et en suivant ponctuellement les quelques recommandations qui précèdent, l'erreur ne doit pas atteindre  $1 p. 100$ , ce qui est négligeable, surtout en ce qui concerne les vins.

Cette méthode permet, en outre, d'obtenir le résultat en *35 minutes* environ.

De plus, le coefficient  $0,120$  est calculé pour une teinte rosée bien *nette* et persistant pendant un temps bien défini (*3 minutes*), de sorte que ce procédé est très simple, très commode et suffisamment exact pour que j'aie cru devoir le signaler dans tous ses détails à l'attention des chimistes qui ont fréquemment des analyses de ce genre à effectuer, et particulièrement aux chimistes œnologues; la connaissance de la teneur en tannin facilite, en effet, beaucoup les opérations de clarification des vins *collés* en évitant les accidents du *surcollage*.

### **Titrage de la farine de moutarde,**

Par M. le professeur A. DOMERGUE.

En fixant le titre minimum de  $0,70$  d'allylsénévol pour  $100$  dans les graines de moutarde noire, le Codex indique les pré-

cautions à prendre dans le montage de l'appareil à distillation. Ces précautions consistent à éviter l'emploi des bouchons et des tubes en caoutchouc.

Il faut se servir de liège fin ; la chose est sans difficulté pour le bouchage du ballon, mais il n'en est pas de même pour la jonction du ballon et du réfrigérant. Il faut se servir de liège de qualité supérieure, employer des bouchons très longs pour que les deux tubes à joindre puissent trouver un joint parfait.

Ayant à faire de très nombreux essais, j'ai cru utile de faire construire un appareil dans lequel il n'y a qu'un seul joint rodé.

L'appareil se compose d'un ballon à fond rond en verre de Bohême d'une contenance de 250 à 300cc. Le col de ce ballon est rodé extérieurement, et, sur ce rodage, vient s'appliquer comme un capuchon l'extrémité antérieure du réfrigérant ; l'autre extrémité du réfrigérant est terminée par un tube coudé à angle droit, d'une longueur de 25 à 30 centimètres.

Dans le ballon on introduit la poudre de moutarde et l'eau ; au bout de six heures, on ajoute l'alcool et l'huile ; on distille au bain de glycérine.

Le produit de la distillation est reçu dans une éprouvette cylindrique de 100cc., bouchée à l'émeri, contenant 10cc. d'ammoniaque. Pour éviter toute perte, le tube abducteur doit plonger dans l'éprouvette jusqu'au voisinage du niveau de l'ammoniaque.

On distille en abaissant peu à peu l'éprouvette jusqu'à ce que le liquide arrive à la division 70 ou 75, recueillant ainsi de 60 à 65cc. de produit distillé, comme l'a indiqué Lenormand ; on ajoute alors les 20cc. d'azotate d'argent décimormal, et le volume de 100cc. est complété avec de l'eau distillée.

L'appareil ainsi modifié est d'un maniement facile ; il évite toute déperdition d'allylsénévol et peut servir à faire successivement plusieurs dosages, s'il est complété par une série de ballons rodés au même calibre.

On trouve dans le commerce des graines de moutarde dont la teneur en allylsénévol varie dans de très larges limites.

Lenormand cite des chiffres variant de 0,356 à 0,970 ; j'ai trouvé des farines ne contenant pas trace d'allylsénévol ; mais les chiffres les plus fréquents sont de 0,20 à 0,90.

L'aspect extérieur de la graine de moutarde ne donne aucune indication sur sa teneur en essence, et le praticien consci-

cieux qui prépare lui-même sa farine de moutarde peut avoir de ce fait des mécomptes très graves.

Il est donc indispensable de doser l'allylsénévol aussi bien dans la graine que dans la farine de moutarde.

Le formulaire des hôpitaux militaires prescrit à juste raison l'emploi de farine de moutarde déshuilée à 0,80 p. 100 d'huile essentielle.

Ce chiffre ne correspond pas à celui du Codex.

Les graines de moutarde renfermant, en effet, 25 p. 100 d'huile fixe, une farine de moutarde déshuilée à 80 p. 100 correspond à une graine contenant seulement 0,60 p. 100 d'allylsénévol.

Il vaudrait mieux uniformiser les titres et n'employer que la farine déshuilée au titre de 0,70 p. 100.

---

### **Dosage des halogènes dans quelques combinaisons organiques,**

Par M. MONTULÉ.

En faisant agir le zinc sur un chlorate, en liqueur azotique, en présence du nitrate d'argent en excès, le chlorate est complètement réduit ; l'adjonction d'un autre acide n'est pas nécessaire, si la quantité de zinc ajoutée est suffisante pour opérer cette réduction, et le chlore du sel passe à l'état de chlorure d'argent.

Une réaction analogue a lieu dans certaines combinaisons organiques halogénées, telles que le tannin iodé, la peptone bromée et autres composés semblables. Il est donc possible de doser les halogènes dans ces produits par les méthodes volumétriques habituelles.

Un poids connu de matière étant mis en solution et additionné d'un volume suffisant de liqueur argentique titrée, on ajoute l'acide azotique et le zinc distillé ; lorsque le zinc est dissous, on amène la liqueur à un volume déterminé. Sur une partie aliquote de cette liqueur filtrée, on dose l'azotate d'argent resté libre et un calcul simple donne le résultat cherché.

---

## **REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES**

**Méthode pour séparer les phosphomolybdates des silicomolybdates.** — M. MÉLIKOFF (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 26 décembre 1911). — Pour déceler des

traces d'acide phosphorique dans les minerais et les roches, on le précipite ordinairement par le réactif molybdique ; on précipite en même temps l'acide silicique, et, par leur forme cristalline, leur couleur et leur solubilité, les silicomolybdates présentent les mêmes caractères que les phosphomolybdates. M. Mélikoff propose un moyen de les distinguer, qui repose sur leur solubilité différente dans le peroxyde d'hydrogène, solubilité qui varie suivant la concentration de celui-ci. C'est ainsi que le peroxyde d'hydrogène à 30 p.100 dissout, à la température ordinaire, 43 p.100 de phosphomolybdate d'ammonium et seulement 6,9 p.100 de silicomolybdate d'ammonium. Dans le peroxyde d'hydrogène à 15 p.100, la solubilité est de 26,5 p.100 pour le phosphomolybdate et de 4,3 p.100 pour le silicomolybdate.

M. Mélikoff a pensé que la dissolution du phosphomolybdate et du silicomolybdate dans le peroxyde d'hydrogène était accompagnée d'un dédoublement de ces composés, avec formation de permolybdates, d'où il devait résulter que leur solubilité dans le peroxyde d'hydrogène serait diminuée par l'addition de permolybdate d'ammoniaque tout formé au mélange ; c'est ce qui a effectivement lieu. Comme le silicomolybdate d'ammonium est beaucoup moins soluble que le phosphomolybdate dans le peroxyde d'hydrogène, il est facile de choisir les conditions dans lesquelles le premier n'est plus soluble dans le réactif, tandis que le phosphomolybdate l'est encore.

M. Mélikoff mélange volumes égaux de peroxyde d'hydrogène à 30 p.100 et d'une solution à 8 p.100 de molybdate d'ammonium dans l'acide nitrique, ce qui correspond à une teneur d'environ 4 p.100 en permolybdate d'ammonium ; le mélange ainsi obtenu ne dissout pas trace de silicomolybdate, tandis qu'il dissout encore facilement le phosphomolybdate.

Si l'on traite 2 gr. de silicomolybdate d'ammonium fraîchement préparé par 25 cc. de ce mélange permolybdique, et si l'on filtre après un contact de 24 heures, on ne trouve pas d'acide silicique dans le filtratum.

D'autre part, si l'on fait digérer avec le même mélange permolybdique un mélange de silicomolybdate et de phosphomolybdate d'ammonium, si l'on filtre après un contact de 48 heures, si l'on lave le précipité de silicomolybdate à l'aide du mélange permolybdique et si l'on dissout ce précipité dans l'ammoniaque, on constate que la solution ainsi obtenue ne renferme pas trace d'acide phosphorique.

La réaction indiquée par M. Mélikoff peut être effectuée par voie microchimique. On fait précipiter du phosphomolybdate et du silicomolybdate d'ammonium sur un porte-objet ; on ajoute quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 p.100 ; au bout de 24 heures, on constate que le phosphomolybdate est dissous, tandis que le silicomolybdate reste indissous.

**Action de l'acide phosphorique sirupeux sur certains alliages obtenus au four électrique.** — MM. WUNDER et JEANNERET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 19 juin 1911). — MM. Wunder et Jeanneret ont soumis certains métaux ou alliages obtenus au four électrique et réduits en poudre fine à l'action d'un excès d'acide phosphorique sirupeux ( $D = 1,75$ ), et ils ont constaté qu'en chauffant on peut dissoudre intégralement des métaux ou alliages résistant aux actions chimiques les plus énergiques.

Le *silicium* pur (97 p. 100) est dissous en 3 heures à  $230^{\circ}$  ; on obtient un liquide incolore et un précipité blanc gélatineux.

Le *zirconium métallique*, traité de même, donne en quelques minutes une solution limpide et incolore.

Le *tungstène métallique*, dans les mêmes conditions, est attaqué également, mais plus difficilement.

Les *ferro-silicium* à 25, 50 et 95 p. 100 de Si se dissolvent intégralement au bout d'un temps qui varie selon la richesse en Si, et l'on obtient des solutions limpides ou des liquides sirupeux contenant un précipité blanc gélatineux.

Les *ferro-titane* à 5 et 30 p. 100 de Ti se dissolvent au bout d'un temps qui varie de 20 minutes à 1 h. 30 minutes, selon la teneur en Ti, et donnent un liquide sirupeux légèrement verdâtre.

Les *ferro-zircon* se comportent de même et donnent des solutions incolores et limpides.

Le *ferro-vanadium* à 5 p. 100 se dissout en 3 heures et donne un liquide légèrement brunâtre.

Le *silico-manganèse* à 60 p. 100 de Si se dissout en 1 h. 30 m., avec formation d'un liquide limpide.

L'*azoture de titane* se dissout en 2 heures avec un fort dégagement gazeux et formation d'une solution bleue, sirupeuse et limpide.

L'*alliage de fer, silicium et aluminium* à 23 p. 100 de Si se dissout en 3 heures ; on obtient un liquide visqueux, limpide et verdâtre.

Le *boro-nickel* à 40 p. 100 de Bo se dissout dans le même temps, et l'on obtient un liquide sirupeux verdâtre, avec un précipité vert-pomme.

Le *carborandum* est presque entièrement désagrégé en 3 heures avec un fort dégagement gazeux et formation d'un liquide sirupeux et d'un précipité blanc gélatineux.

Dans ces attaques, le carbone que contiennent les alliages reste partiellement ou intégralement dans le liquide à l'état floconneux. L'eau dissout les liquides sirupeux sans produire de précipité, et HCl, ajouté à ces solutions aqueuses, n'y produit pas de précipité.

Quant au précipité blanc obtenu avec certains alliages de silicium, il est insoluble aussi bien dans l'eau que dans HCl.

**Sur le procédé de M. Mennechet pour la recherche du white spirit dans l'essence de térébenthine.**

— M. DELFOUR (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1911). — Nous avons publié dans ce Recueil (mai 1911, p. 226) un procédé indiqué par M. Mennechet pour rechercher la présence du white spirit dans l'essence de térébenthine ; ce procédé consiste à ajouter à l'essence de la fuchsine et de l'ammoniaque ; il se développe une coloration rouge vif si l'essence est pure, tandis que la teinte est brun ou brun sale si elle contient 5 p. 100 de white spirit, ou bien brun-noir ou incolore si la proportion de white spirit est plus considérable. De plus, ces teintes, d'après M. Mennechet, persistent pendant plusieurs mois.

M. Delfour n'a jamais obtenu, avec l'essence pure, qu'une teinte rose et non rouge vif. Cette même essence pure, additionnée par M. Delfour de 10 p. 100 de white spirit, a donné encore une coloration rose ne se différenciant guère de la précédente ; dans les deux cas, la coloration, au lieu de s'accroître à la longue, s'atténuait peu à peu, pour réapparaître, il est vrai, par agitation.

M. Delfour a additionné de colophane cette même essence pure dans la proportion de 3 p. 100, et il a alors obtenu la teinte rouge vif avec la fuchsine et l'ammoniaque.

La même essence, additionnée de 3 p. 100 de colophane et de white spirit, a encore donné la coloration rouge vif.

M. Delfour conclut que cette coloration est produite par la colophane et qu'elle n'est nullement masquée par le white spirit, comme le prétend M. Mennechet.

En effet, en opérant avec de l'essence fraîchement rectifiée et pure, M. Delfour n'a même pas obtenu de coloration rose (si ce n'est peut-être une teinte très fugace), et l'addition de colophane a déterminé l'apparition de la coloration rouge.

Ce qui se passe est bien simple ; la fuchsine ne donne de coloration qu'en milieu acide ; or la colophane est acide ; l'ammoniaque dont on se sert neutralise en partie cette acidité, dont l'excès se traduit par la couleur rouge, indépendamment de la présence ou de l'absence de white spirit. Si l'on ajoute un excès d'ammoniaque, toute couleur disparaît, et si, à la liqueur devenue ainsi alcaline, on ajoute un excès d'acide sulfurique, la couleur rouge réapparaît.

Partant de ces données, M. Delfour a repris le procédé de M. Mennechet pour déceler, non plus la présence du white spirit, mais un excès de produit sec, ajouté frauduleusement ou non et faisant toujours perdre de sa valeur à une essence marchande.

Voici la technique qu'il suit : il prend dans un tube à essai 2 gouttes d'une solution de fuchsine au centième, qu'il addi-

tionne de 10 cc. d'eau distillée ; il ajoute 1 cc. d'essence de térébenthine et, après agitation, 2 gouttes d'ammoniaque ; il se produit un précipité rouge en présence d'un excès de colophane, tandis que la liqueur reste limpide avec une essence marchande. Si l'on ajoute un excès d'ammoniaque (20 ou 30 gouttes), la couche supérieure est incolore lorsque l'essence est marchande, rouge lorsqu'elle contient un excès de colophane.

M. Vèze tolère, dans une essence marchande, 2,5 p. 100 de produits secs ; cette tolérance est très large, car ces produits atteignent à peine la proportion de 1 p. 100 lorsque la distillation a été bien conduite.

---

**Présence de l'acétone et de l'aldéhyde formique dans certains échantillons d'éther officinal.**— M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> décembre 1911). — M. Guérin a rencontré certains échantillons d'éther sulfurique officinal, même d'éther anesthésique, qui renfermaient de l'acétone et du formol, produits qui pourraient être dangereux pour les malades.

Pour la recherche de l'acétone, M. Guérin a procédé de la manière suivante : il a agité dans une ampoule à robinet 50 cc. d'éther avec 25 cc. d'eau distillée ; après décantation de la couche aqueuse, il en a introduit dans un tube 10 cc., qu'il a additionnés de 2 cc. de sulfate mercurique acide de Denigès ; il a plongé le tube dans un bain-marie d'eau bouillante, et, après une ébullition qui chasse l'éther dissous, il s'est formé un précipité blanc constitué par une combinaison mercurique d'acétone.

M. Guérin a pris 10 autres cc. de la même couche aqueuse, qu'il a versés dans un tube avec 10 gouttes d'un mélange formé de 10 cc. d'aldéhyde salicylique et de 90 cc. d'alcool absolu ; il a ajouté 1 gr. environ de potasse caustique ; il s'est formé une solution caustique de dioxybenzalacétone, qui est colorée en rouge (réaction de Frommer).

Afin de caractériser le formol, M. Guérin a pris 2 cc. d'une solution de bisulfite de rosaniline, qu'il a additionnés de 8 cc. d'éther ; il a ainsi obtenu une coloration rouge-violacé, qui a été exaltée par une addition de 2 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  au cinquième (réaction de Denigès).

M. Guérin a fait un autre essai : il a pris 30 gr. d'éther, qu'il a additionnés de quelques gouttes d'ammoniaque destinées à transformer le formol en hexaméthylène-tétramine ; il a laissé l'éther s'évaporer dans une capsule de verre ; il a repris par l'eau le résidu, et il a ajouté à la solution 10 gouttes de diméthylaniline, puis quelques gouttes de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  au cinquième ; il a alcalinisé ensuite par la soude ; il a fait bouillir jusqu'à disparition de l'odeur de diméthylaniline ; il a refroidi sous un courant

d'eau froide ; il a filtré et lavé à l'eau le résidu resté sur le filtre ; il a déplié le filtre et l'a étalé sur une soucoupe en porcelaine ; il l'a ensuite humecté avec l'acide acétique pur ; une coloration bleue s'est manifestée soit spontanément, soit après projection d'un peu de bioxyde de plomb (réaction du benzhydrol de Trillat).

Enfin, M. Guérin a agité 10 cc. d'éther dans un tube avec 2 cc. de réactif de Nessler ; ce réactif s'est réduit en une masse brunnâtre.

En faisant agir l'azotate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens) dans les mêmes conditions, il s'est produit une coloration noire.

M. Guérin a encore eu recours à une autre réaction de réduction en agitant 10 cc. de sulfate mercurique acide avec 20 cc. d'éther ; au bout de quelques minutes, il s'est produit un trouble auquel a succédé un précipité jaune de sulfate mercurieux, qui noircissait par l'ammoniaque.

L'éther qui donna lieu à ces réactions avait probablement été préparé avec de l'alcool dénaturé suivant la formule de la Régie.

---

**Recherche de petites quantités d'albumine dans l'urine.** — M. le Dr GLAESGEN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 octobre 1911). — Le procédé que recommande l'auteur consiste à mélanger 20 cc. d'urine avec 5 gouttes d'acide acétique à 20 p. 100 et à diviser ce mélange en deux tubes, après l'avoir filtré et au besoin après l'avoir clarifié en l'agitant avec du kieselgur avant la filtration ; on chauffe alors l'un des deux tubes, et le liquide est comparé à celui de l'autre tube, qui sert de témoin. Si l'urine est alcaline, il peut arriver que la quantité d'acide acétique ci-dessus indiquée soit insuffisante pour empêcher la précipitation des phosphates ou pour séparer des traces d'albumine ; dès lors, si l'on constate que l'urine est alcaline au tournesol, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à ce que le papier bleu de tournesol rougisse. C'est surtout le cas des urines éliminées quelque temps après un copieux repas ; ces urines, tout en étant très limpides, ont une réaction amphotère, voire même alcaline, et peuvent contenir des phosphates en abondance.

Si les 5 gouttes d'acide acétique sont insuffisantes pour empêcher le trouble dû aux phosphates, on évite toute cause d'erreur en ajoutant quelques nouvelles gouttes d'acide dans le liquide porté à l'ébullition.

---

**Destruction des matières organiques par le brome dans les analyses toxicologiques.** — M. MAGNIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> octobre 1911). — Après avoir énuméré les divers procédés employés pour la destruction des

matières organiques, M. Magnin dit que celui qui est le plus usité est celui de Frésenius et Babo, modifié par M. Ogier, qui consiste à introduire la substance à détruire dans un matras avec du chlorate de potasse et à faire passer un courant de gaz chlorhydrique lavé, lequel agit plus énergiquement que l'acide chlorhydrique liquide pour l'obtention du chlore naissant.

Cette méthode, comme les autres, est longue et délicate, et elle nécessite l'usage d'un appareil coûteux, avec fermeture à l'émeri; de plus, elle exige une très grande attention pendant la durée de l'opération. Enfin, on doit employer trois substances (acide sulfurique, acide chlorhydrique et chlorate de potasse) dont la pureté est indispensable.

Pour éviter ces inconvénients, M. Magnin remplace le chlore par le brome, qui est plus facile à manipuler; on opère de la manière suivante: la matière à détruire est introduite avec une certaine quantité de brome dans un matras à long col, et l'on chauffe au bain-marie. Pour plus de précaution, on peut adapter au matras un réfrigérant ascendant ou un tube de dégagement dont l'extrémité plonge dans un récipient d'eau, mais ce n'est pas nécessaire, ainsi que l'a constaté M. Magnin en faisant des essais avec l'arsenic et le mercure.

Avec le brome, on obtient un liquide plus clair et plus pur que celui obtenu avec le chlore. Cette méthode présente d'autres avantages: rapidité dans l'opération, facilité d'effectuer simultanément plusieurs destructions, en raison du matériel à la fois peu volumineux et peu coûteux, possibilité d'abandonner l'opération à elle-même sans qu'il soit nécessaire de la surveiller constamment, usage d'une seule substance dont il est facile de constater la pureté, diminution de la volatilité des bromures obtenus (ce qui est important pour l'antimoine et l'étain).

Lorsqu'on a obtenu le liquide contenant la matière organique détruite, les opérations subséquentes sont effectuées comme lorsque la destruction a été obtenue par le chlore: on traite par un courant d'anhydride sulfureux; on fait évaporer au bain-marie, et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré.

**Détermination de l'acidité urinaire.** — MM. GRIMBERT et MOREL (Société de pharmacie de Paris, séance du 7 février 1912). — On admet que l'acidité urinaire est due en majeure partie aux phosphates monométalliques alcalins ou alcalino-terreux qu'elle renferme et à une faible proportion d'acides organiques.

Si, pour doser cette acidité, on se sert de la phénolphthaléine comme indicateur, la neutralité est atteinte lorsque le phosphate monosodique est transformé en phosphate disodique; c'est là l'acidité réelle, mais cette acidité n'est qu'une acidité *apparente*, car il reste une valence acide, et l'acidité *absolue* correspondrait

à la transformation complète du phosphate monosodique en phosphate trisodique.

Cette acidité *absolue* n'offre qu'un intérêt théorique, et beaucoup d'expérimentateurs ne la calculent que pour en déduire, par le calcul, l'acidité *réelle*, qu'on pourrait obtenir directement par le titrage à la phénolphtaléine, si la présence des sels ammoniacaux dans l'urine ne venait retarder le virage et si les sels de calcium, agissant sur le phosphate monosodique, n'apportaient une perturbation dans le dosage.

On peut remédier à l'influence exercée par les sels ammoniacaux en faisant suivre le titrage à la phénolphtaléine d'un dosage d'ammoniaque par le procédé Ronchèse au formol (1). Le nombre de cc. de soude versés dans la deuxième opération, divisé par 3, donne le nombre de dixièmes de cc. qu'il faut retrancher du premier résultat pour corriger l'effet retardateur des sels ammoniacaux.

Quant à l'inconvénient résultant de la présence des sels de calcium, on y remédie en ajoutant à l'urine un peu d'oxalate de potassium pulvérisé.

Ces deux causes d'erreur supprimées, on peut calculer avec exactitude l'acidité réelle en partant de l'acidité *absolue*.

*Vérification.* — MM. Grimbert et Morel ont pris 20cc. d'une solution de phosphate monosodique en renfermant 4gr.048 par litre, lesquels exigeaient 6cc.8 de soude N/10 pour être neutralisés à la phénolphtaléine; ils ont ajouté à ces 20cc. de solution un peu de chlorure de calcium et de chlorhydrate d'ammoniaque; après cette addition, la neutralisation à la phénolphtaléine exigeait 12cc.1 de soude N/10; ils ont ajouté de l'oxalate de calcium et du formol; après cette addition, la quantité de soude N/10 nécessaire pour obtenir la neutralisation était de 6cc.8, comme pour la solution primitive.

Connaissant la teneur de l'urine en acide phosphorique, qu'il est d'usage d'exprimer en  $\frac{P^2O^5}{2}$ , MM. Grimbert et Morel calcu-

lent à combien de phosphate monosodique il correspond; l'acidité monovalente de ce dernier, vis-à-vis de la phénolphtaléine, représente l'acidité phosphatique  $p$  de l'urine; d'autre part, si l'on appelle  $R$  l'acidité réelle déterminée par le titrage direct à la phénolphtaléine et si l'on exprime ces valeurs en acide phosphorique considéré comme monovalent, on en déduit: 1° l'acidité organique  $a$ ; 2° l'acidité absolue  $A$  et éventuellement la teneur de l'urine en phosphates monosodique et disodique.

Deux cas sont à considérer :

I. *L'acidité phosphatique est inférieure à l'acidité réelle ( $p < R$ ).* Dans ce cas, il ne peut y avoir de phosphate disodique, mais

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 366.

éventuellement des acides organiques, et l'on aura :  $a = R - p$  ;  
 $A = 2p + a$  ; phosphate monosodique =  $p \times 3,680$ .

II. *L'acidité phosphatique est supérieure à l'acidité réelle* ( $p > R$ ). Dans ce cas, il ne peut y avoir d'acidité organique, et l'acidité phosphatique totale se partage entre l'acidité phosphatique due au phosphate monosodique, qu'on peut désigner par la lettre  $m$  (c'est l'acidité déterminée directement par le titrage à la phénolphtaléine et qui se confond avec l'acidité réelle  $R$ ), et l'acidité phosphatique due au phosphate disodique, acidité théorique qu'on peut représenter par la lettre  $d$  ; on a ainsi :

$$m = R ; d = p - R ; A = 2R + d$$

$$PO \cdot NaH^2 = R \times 3,680 ; PO \cdot Na^2H = d \times 4,356$$

La connaissance de l'acidité organique permet, en outre, d'établir la part qui lui revient dans l'acidité réelle, ce qui peut présenter un certain intérêt au point de vue clinique.

**L'acide sulfureux dans les vins blancs.** — M. MESTRE (*Annales des falsifications* de mai 1911) (*suite et fin*) (1). —

IV. — Rapport  $\frac{P}{\alpha}$ . — 24 fois sur 132, c'est-à-dire près de 20 fois sur 100, le rapport  $\frac{P}{\alpha}$  est supérieur à 3.

Les vins qui se font le plus remarquer, à cet égard, sont : les vins du pays de Graves, ceux de l'Entre-Deux-Mers, de la Saintonge et du Blayais. A citer notamment quelques numéros représentant les récoltes de 1906, de 1907, de 1908, de 1909, d'une même localité à grands crus des Graves dans lesquels ce rapport égale : 4,94, 28,03, 3,28, 3,31, 4,56, 4,26, etc. Dans la plupart de ces vins, du reste, se montre une tendance marquée à dévier vers la droite la lumière polarisée, ce qui pourrait être une propriété beaucoup plus générale qu'on ne croit des produits des régions à vins secs.

*Ces diverses constatations sont de nature à remettre en question la valeur du rapport  $\frac{P}{\alpha}$  considéré en tant que criterium de la nature et de l'origine du vin.*

V. — *Alcool total.* — Les degrés alcooliques totaux (degrés acquis + degrés correspondant aux doses de sucre restant) se présentent avec les valeurs suivantes :

Pour les vins liquoreux du pays de Saubernes et de la rive droite de de la Garonne. . . . .	}	Degré alcoolique maximum . . . . .	24,31
		— minimum . . . . .	11,35
		— moyen . . . . .	16,70

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 88.

Pour les vins de Graves.	}	Degré alcoolique maximum . . . . .	14,76
		— minimum . . . . .	10,83
		— moyen . . . . .	12,35
Pour les vins de l'Entre-Deux-Mers . . . . .	}	Degré alcoolique maximum . . . . .	13,52
		— minimum . . . . .	9,32
		— moyen . . . . .	11,37

Il peut sembler aisé, *a priori*, de classer les vins blancs giron-  
dins d'après l'échelle des richesses alcooliques qui précède ; mais,  
étant donnée la possibilité d'obtenir en alcool total jusqu'à  
13 degrés 1/2 en pays d'Entre-Deux-Mers, la chose paraît diffi-  
cile, et ce, d'autant plus que va croissant davantage, chaque  
année, en ces régions, le nombre des vignobles dans lesquels  
l'encépagement, les modes de culture, de cueillette et de vinifi-  
cation sont orientés vers l'obtention de produits plus riches en  
sucre que ceux qui y étaient précédemment récoltés.

VI. — La répartition du soufre dans la mèche soufrée ordi-  
naire est extrêmement inégale.

Un neuvième de mèche, pris à l'extrémité épaisse, représente,  
en chiffre rond, quatre fois plus de soufre que le neuvième cor-  
respondant à l'extrémité mince. De là, fatalement, impossibilité  
pour le praticien de faire une application bien dosée d'acide sul-  
fureux par le méchage ; de là aussi, irrégularité dans les teneurs  
des vins en SO<sup>2</sup>.

VII. — Les produits de la combustion du soufre, surtout  
lorsque cette combustion s'opère au contact du moût ou du vin,  
ne sont pas constitués par SO<sup>2</sup> pur.

Il se forme, outre SO<sup>2</sup>, de la vapeur de soufre, de l'acide sul-  
furique, des sulfures et des mercaptans.

Ce sont là des faits connus ; M. Mestre n'insiste que sur l'un  
d'eux, dont il a signalé, le premier, il y a quelques années, la  
fréquence dans les opérations du traitement des moûts à l'acide  
sulfureux provenant de certaines mutoises, à savoir la formation  
de proportions parfois très élevées d'acide sulfurique, qu'en-  
traînent les jus ruisselant en cascades sur les chicanes des  
appareils, ainsi que le montrent les résultats ci-après :

Désignation des produits	Doses naturelles de sulfates en sulfate neutre de potasse	Doses de sulfates au sortir de la mutoise	Augmentation en sulfate neutre de potasse
	Grammes par litre	Grammes par litre	Grammes par litre
R. 526 Moût blanc.	0,081	0,270	0,189
R. 527 Moût blanc.	0,081	0,430	0,369
R. 528 Moût blanc.	0,081	0,320	0,239
R. 529 Moût blanc.	0,130	0,580	0,450
R. 530 Moût rouge	0,152	0,620	0,468

VIII. — Le travail de M. Mestre montre encore que la transfor-  
mation de l'acide sulfureux dans les moûts et dans les vins, tant

pour l'allure de sa marche que pour le partage des combinés, quelle que soit, d'ailleurs, l'origine de l'acide sulfureux mis en œuvre, est des plus irrégulières, des plus incertaines.

*Dans les moûts à richesse saccharine égale, des doses identiques d'acide sulfureux se répartissent d'une façon extrêmement irrégulière.*

*Dans les vins faits, cette irrégularité de répartition est la même. Aussi doit-on s'attendre à trouver des différences plus ou moins considérables entre les teneurs en acide sulfureux de lots provenant de la division d'un parti donné.*

*La fermentation alcoolique peut se déclarer dans des moûts ou dans des vins très riches en acide sulfureux combiné. Celui-ci, dès lors, doit être regardé comme inopérant en une foule de circonstances.*

*Conclusions.* — La modification de la partie du règlement du 3 septembre 1907 fixant à 350 milligr. par litre la dose d'acide sulfureux total (libre et combiné) pouvant être tolérée dans les vins, s'impose nécessairement.

Il devient indispensable à tous les points de vue que la réglementation nouvelle soit plus large que l'ancienne.

M. Mestre estime à cet égard :

1<sup>o</sup> Que l'idée de la création de catégories de vins, placée à la base du projet de l'administration, est loin de se trouver suffisamment justifiée par les faits, et que, si elle était acceptée, elle engendrerait de réelles difficultés d'application, en ce qui concerne l'interprétation des résultats de l'analyse pratiquée en vue de l'authentification des produits ;

2<sup>o</sup> Que la seule forme d'acide sulfureux à viser est la forme de SO<sup>2</sup> libre ;

3<sup>o</sup> Que la dose permise de SO<sup>2</sup> libre devrait être de 100 milligr. par litre, avec tolérance de 10 p. 100 en plus, aucun compte n'étant tenu de celle de SO<sup>2</sup> combiné, dont, avec ses collègues de la Commission scientifique girondine de recherches sur l'action physiologique de SO<sup>2</sup> contenu dans les vins blancs, il considère l'absorption comme non nuisible à la santé du consommateur.

Au Congrès international d'hygiène tenu à Bruxelles du 4 au 8 octobre 1910, M. Mestre, après avoir soutenu les conclusions de la Commission scientifique girondine de l'acide sulfureux et exposé les résultats de l'important travail que nous venons de résumer, fit adopter par la section compétente la motion suivante : « *Le deuxième Congrès international d'hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme, réuni à Bruxelles du 4 au 8 octobre, approuve les conclusions du rapport de la Commission bordelaise conclusions démontrant l'innocuité relative de l'acide sulfureux introduit dans l'organisme sous la forme d'acide sulfureux combiné, telle qu'elle se rencontre dans le vin. Subsidiairement, il pourra être, plus tard, décidé quelle est la proportion maxima d'acide sulfureux libre qui peut être tolérée dans le vin.*

En présence de ces faits nouveaux, le Service de la répression

des fraudes de notre pays avait jugé opportun d'examiner quelles modifications il pourrait y avoir lieu d'apporter à la partie du règlement d'administration publique du 3 septembre 1907 qui concerne l'emploi vinicole de l'acide sulfureux.

Son chef, M. Roux, en qui l'esprit d'équité de l'administrateur s'allie, de fort heureuse manière, à la sévérité de l'hygiéniste, s'était déjà montré, à plusieurs reprises, notamment en octobre 1910, au Congrès d'hygiène de Bruxelles, puis, en novembre de la même année, à Lille, après une conférence de M. Mestre, qu'il présidait, disposé à remanier ce règlement dans un sens très large, si le Conseil supérieur d'hygiène publique de France, qui devait se prononcer sur les résultats des expériences de la Commission bordelaise, adoptait les conclusions de celle-ci.

Or, le Conseil supérieur d'hygiène de France a, le 27 mars 1911, émis l'avis :

1<sup>o</sup> Qu'il y a lieu d'établir une réglementation limitant à la fois la dose de  $\text{SO}_2$  libre et la dose de  $\text{SO}_2$  combiné dans les vins ;

2<sup>o</sup> Qu'au point de vue de l'hygiène publique, il semble devoir être sans inconvénients d'élever à 100 milligr. par litre la dose maxima d'acide sulfureux libre et à 350 milligr. celle de l'acide sulfureux combiné, soit une teneur en acide sulfureux total de 450 milligr., avec tolérance de 10 p. 100.

A son tour, M. Roux, faisant état de la manière de voir du Conseil supérieur d'hygiène, a, le 14 avril 1911, adressé aux directeurs des laboratoires agréés une circulaire les invitant à baser les conclusions de leurs analyses sur les chiffres indiqués dans l'avis du dit Conseil d'hygiène. Sur deux des points essentiels des conclusions de son travail sur l'acide sulfureux dans les vins blancs, M. Mestre a donc reçu entière satisfaction.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Valeur de l'essai dans la perle de borax pour la recherche du nickel et du cobalt.** — MM. L. J. CURTMANN (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 201). — Dans les solutions qui contiennent du nitrate de nickel et de cobalt en quantités variables, les métaux sont précipités à l'état de sulfures par le sulfure d'ammonium, et une partie du précipité est fondu dans la perle de borax. On observe que le mélange de 1 à 20 parties de nickel avec 1 partie de cobalt colore la perle de borax en bleu. 30 parties de nickel et 1 partie de cobalt colorent la perle en bleu dans la flamme oxydante et en violet dans la flamme réductrice. 40 à 45 parties de nickel et 1 partie de cobalt donnent une couleur brunâtre à la perle, en flamme oxydante ou réductrice,

tandis que 50 parties de nickel et 1 partie de cobalt donnent une couleur brune très pure. On peut, d'après cet essai, reconnaître la présence de 1 partie de cobalt dans 50 parties de nickel. L'oxyde et le sulfure peuvent être employés indifféremment pour cette réaction.

N. B.

**Emploi de l'hyperol dans les laboratoires.** — *Chem. Zeit.*, 1911, p. 871, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2167). — L'*hyperol*, mis dans le commerce par la maison G. Richter (de Budapest), est une combinaison de peroxyde d'hydrogène (35,9 p.100) avec l'urée, qui est rendue stable par addition d'un peu d'acide citrique. Elle possède toutes les réactions de l'eau oxygénée et est très convenable pour les emplois analytiques. Elle est soluble à 60 p.100 dans l'alcool ; l'éther en extrait H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>. En chauffant la préparation prudemment, la décomposition commence à 60° avec dégagement d'oxygène.

E. S.

**Réactif sensible du potassium.** — M. BOWSER (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 528). — Dans 200 cc. d'eau, dissoudre 100 gr. d'azotite de sodium ; ajouter 60 cc. d'acide acétique à 30 p. 100 et 10 gr. d'azotate de cobalt ; filtrer après un ou deux jours et diluer à 400 cc. ; pour faire la réaction, on introduit, dans deux vases à saturation, 5 cc. d'eau dans l'un et 5 cc. de la solution à analyser dans l'autre, les deux vases étant placés sur un miroir ; on ajoute dans chacun d'eux 2 cc. 5 de réactif et 5 cc. d'alcool à 25° ; la présence de 2 millièmes de potassium produit un trouble suffisant pour que les deux images de l'observateur diffèrent de netteté.

A. D.

**Nouveau réactif de l'acide nitrique et des nitrates** (*Annales de Merck*, 1910, p. 180). — Pour déceler la présence de l'acide nitrique et des nitrates, on peut se servir de la di-(9-10-monoxyphténanthryl)-amine, qu'on obtient en chauffant avec de l'ammoniaque le 9-10-dioxyphénanthrène. Ce corps se présente sous la forme d'une poudre brune, fusible à 385°, difficilement soluble dans les dissolvants ordinaires, soluble dans SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> concentré, avec lequel il donne un liquide bleu. Comme réactif, on se sert d'une solution sulfurique (0gr.10 de di-(9-10-monoxyphténanthryl)-amine pour un litre de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>). On ajoute un petit grain de la substance à analyser, sèche, dans 2 à 3 cc. de réactif ; en présence d'AzO<sup>3</sup>II, la couleur bleue du réactif passe au rouge vineux.

La présence des nitrites et de l'acide nitreux peut donner lieu à des erreurs, s'ils existent dans une proportion suffisante. Les autres agents d'oxydation sont sans influence sur la réaction.

**Quelques points de fusion contrôlés.** — MM. A. L. DAY et E. B. SOSMAN (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1911, p. 72). — Les points de fusion des éléments qui suivent ont été déterminés avec des soins tels que les erreurs, pour des températures allant jusqu'à 1550°, n'atteignent pas 2°. Ces points de fusion sont : zinc, 418°2 ; antimoine, 629°2 ; argent, 960° ; or, 1.062°4 ; cuivre, 1.082°6 ; diopside, 1.391° ; palladium, 1.549° ; anorthite, 1.556° ; platine, 1.755°.

A. B.

**Dosage volumétrique du peroxyde de plomb.** — M. le Dr J. F. SACHER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 357). — D'après Lux, on traite 2 gr. 07 de minium par 20 à 30 cc. d' $AzO^3H$  ( $D = 1,2$ ) ; après la décomposition complète du minium, on ajoute 50 cc. d'une solution N/5 d'acide oxalique ; on chauffe jusqu'à l'ébullition pour dissoudre le  $PbO^2$ , et l'on titre l'excès d'acide oxalique avec une solution N/5 de permanganate de potasse. Des recherches de Sacher, il résulte que le peroxyde de plomb n'est ainsi dissous que partiellement ; si l'on ajoute l'acide oxalique avant  $AzO^3H$ , on obtient toujours des résultats exacts.

A. B.

**Réaction très sensible de l'hydrogène.** — M. ZENGHELIS (*Apotheker Zeit.*, 1911, p. 87). — Lorsqu'on met une solution contenant 1 millionième d'étain en contact avec une solution de molybdate de sodium, il se produit du bleu de molybdène.

La même réaction se produit avec l'hydrogène. On fait d'abord passer ce gaz dans un flacon laveur contenant de la soude, afin de le débarrasser de  $SO^2H^2$  et de  $H^2S$  qu'il peut contenir ; on le reçoit ensuite dans une solution acide de molybdate de sodium chaude ; cette solution prend une couleur bleue dès que passent les premières bulles de gaz. Le dégagement d'hydrogène doit se faire par un tube de verre entouré d'une feuille ou d'une toile de platine préalablement portée au rouge.

La solution molybdique est préparée en dissolvant 1 gr. de trioxyde de molybdène dans une solution de soude étendue ; on ajoute ensuite un léger excès d' $HCl$  dilué et quantité suffisante d'eau.

**Causes d'erreur dans le dosage gazométrique des nitrates et nitrites par les méthodes de Schloesing et de Piccini** (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1911, p. 419, et *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2170). — Le dosage des nitrates par la méthode de Schloesing donne des résultats trop faibles en présence de l'acide arsénieux et de l'hydrogène sulfuré. Avec l'acide arsénieux, une partie de  $AzO^3H$  est réduit en acide nitreux et passe comme tel dans le liquide de l'azotomètre ; avec l'hydro-

gène sulfuré, il se forme du protoxyde d'azote et de l'ammoniaque, qui reste dans le milieu en réaction.

Le dosage des nitrites d'après le procédé Piccini n'est pas influencé par la présence de l'acide arsénieux si l'on opère en solution neutre; il est rendu impossible en présence des sulfures, car l'hydrogène sulfuré réduit en partie l'acide nitreux jusqu'à le transformer en ammoniaque.

E. S.

#### **Présence du vanadium dans le sang des Ascidies.**

— M. HENZE (*Zeits. f. physiologische Chemie*, 1914, p. 494). — L'auteur a étudié le sang de l'*Ascidia* (ou *Phallusia*) *mamillata*, qui se trouve en abondance dans la Méditerranée, et celui de l'*Ascidia mentula*. Ce sang présente certaines particularités curieuses : il est incolore, mais il se colore en bleu au contact de l'air, et pourtant ce n'est pas à l'oxygène qu'est due la coloration, car, si l'on fait passer dans le sang un courant de ce gaz, le liquide reste incolore. Un courant d'acide carbonique produit une coloration bleue, qu'un courant d'oxygène fait disparaître. L'alcool et l'éther provoquent l'apparition de la coloration bleue.

Le sang des Ascidies ne renferme pas de pigment tel que l'hémoglobine ou l'hémocyanine, capable de fixer l'oxygène.

Ce sang est incoagulable et acide au tournesol; il contient des globules qui s'agglomèrent rapidement, qui se colorent en brun, puis en bleu-verdâtre et dans lesquels l'acidité est localisée. Cette acidité est due à un acide volatil, vraisemblablement de nature organique.

On peut facilement isoler le chromogène en centrifugeant les globules et les traitant par l'eau distillée; la solution, d'abord incolore, brunit; lorsqu'elle est filtrée, elle ne se trouble que lentement, mais l'addition d'acétone, d'un mélange d'alcool et d'éther, d'un alcali, de corps réducteurs (pyrogallol, pyrocatechine, tannin) déterminent la formation d'un précipité qui prend rapidement une coloration bleue.

Les cendres du chromogène ont été additionnées d' $\text{AzO}^3\text{H}$ ; après une nouvelle calcination, l'auteur a obtenu un produit rouge-orangé, qui n'est autre que de l'acide vanadique. Les cendres ne contiennent ni fer ni manganèse. L'acide vanadique, qui forme environ 15 p.100 du chromogène, agit comme agent fixateur d'oxygène.

---

#### **Recherche de l'oxyde de carbone dans le sang à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'eau oxygénée.** — Dr LOCHTE (*Therap. Monatsb.*, 1914, p. 608). — Lorsqu'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'eau oxygénée à une solution fortement diluée de sang (1 goutte pour 10 cc. d'eau), celui-ci se colore en vert s'il ne contient pas d'oxyde de carbone; il reste rouge s'il en est saturé. Selon la

quantité d'oxyde de carbone contenu, le mélange prend une couleur dans laquelle le vert ou le rouge prédomine. Les solutions sont parfaitement claires et permettent l'examen spectroscopique. Dans le sang contenant de l'oxyde de carbone, on voit le spectre de l'oxyde de carbone en même temps que celui de la sulfmémoglobine.

A. B.

**Titration du cyanure de potassium en présence du ferrocyanure.** — M. W. D. TREADWELL (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1911, p. 219, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2169). — La méthode de Liebig, qui permet de doser le cyanure de potassium avec le nitrate d'argent en solution faiblement alcaline en présence du chlorure et du sulfocyanure, est tout à fait faussée en présence du ferrocyanure ; on emploie toujours trop d'argent au titrage. Le cyanure d'argent étant alors un indicateur trop peu sensible, on a proposé de divers côtés de le remplacer par une solution diluée d'iodure de potassium. L'auteur a fait une étude approfondie de cette modification de la méthode Liebig ; il a constaté qu'on peut titrer exactement le cyanure de potassium, en présence du ferrocyanure en solution diluée faiblement alcaline, en ajoutant environ 0gr.4 de KI comme indicateur. Les ferricyanures solubles qui, en liqueur alcaline, agissent comme oxydants sur le cyanure de potassium, n'influencent pas le titrage par le cyanate qui se forme.

E. S.

**Recherche toxicologique du véronal.** — M. A. HELDUSCHKA (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 633). — Les viscères frais d'une femme soupçonnée d'avoir été empoisonnée par le véronal furent traités d'après la méthode de Stas-Otto, qui donna un résultat positif, mais la quantité de véronal retrouvée fut minime ; on en fut d'autant plus surpris qu'on devait s'attendre à en retrouver des quantités assez importantes dans les différents organes et surtout dans l'urine. Il en résulte que, comme le suppose Pauzer, la mort par le véronal survient seulement après qu'une grande partie de ce corps est éliminée.

A. B.

**Sulfate double de sodium et de caféine.** — MM. LEHMANN ET MUELLER (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 463). — Pour doser la caféine, on dissout 1 gr. du produit dans 5 gr. d'eau ; on ajoute 40 gr. de chloroforme et 5 gr. de solution de soude ; après 5 minutes d'agitation, on ajoute 0 gr. 5 de gomme adragante pulvérisée ; on agite pendant 20 minutes, et, après 5 minutes de repos, on prélève dans un vase taré 33 gr. de chloroforme ; le dissolvant étant évaporé, on pèse le résidu ; on ramène à 1 gr. par le calcul.

A. D.

**Poids spécifique de l'alcool absolu.** — M. A. KALLAU (*Berichte d. deutsche chem. Gesellschaft*, 1911, p. 2881). — L'auteur, en employant les méthodes les plus rigoureuses, a constaté que le poids spécifique de l'alcool absolu est, à 25°, de 0,78513. Il ne pourrait y avoir incertitude que pour le chiffre représentant la cinquième décimale.

A. B.

**Titrage des alcaloïdes de la fève de Calabar.** — M. A. H. SALWAY (*American Journal of Pharmacy*, 1912, p. 49). — Pour obtenir un titrage exact des alcaloïdes de la fève de Calabar, on agite avec 200 cc. d'éther 20 gr. de poudre de fève de Calabar; on ajoute 10 cc. d'une solution au dixième de carbonate sodique, et le mélange est abandonné pendant quatre heures, en agitant fréquemment; on décante 100 cc. du liquide étheré, qu'on épuise à trois reprises différentes, dans une boule à séparation, avec 10 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  N/10 chaque fois; les liqueurs acides sont alcalinisées par une solution de carbonate de sodium au dixième et épuisées par dix lavages effectués chaque fois avec 20 cc. d'éther. Les solutions étherées, réunies, sont lavées avec 5 cc. d'eau distillée; l'éther est évaporé, et le résidu d'alcaloïdes étant dissous dans 5 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  N/10, l'excès d'acide est titré à l'aide de l'alcali N/30, en présence de l'iodéosine comme indicateur.

A. D.

**Essai de l'acide valérianique.** — M. G. MOSSLER (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 175). — En ajoutant, à un mélange de parties égales d'ammoniaque et d'eau, de l'acide valérianique goutte à goutte tant qu'il peut s'en dissoudre par agitation, on obtient une solution dans laquelle le chlorure ferrique donne un précipité rouge-brun caillébotté: le liquide surnageant doit être incolore ou à peine coloré (absence d'acide acétique ou formique.)

On peut encore déceler l'acide butyrique en dissolvant 1 gr. d'acide valérianique dans 30 cc. d'eau et ajoutant 2 à 3 cc. d'acétate de cuivre au dixième; on observe la formation de gouttelettes huileuses devenant cristallines après un certain temps, mais pas de précipité cristallin immédiat.

A. D.

**Dosage de l'aldéhyde formique dans le formol commercial.** — M. F. HERMANN (*Apotheker Zeit.*, 1911, p. 25.) — Le procédé que recommande l'auteur, pour doser l'aldéhyde formique dans le formol du commerce, consiste à prendre 4 cc. de formol dans une fiole bouchée à l'émeri; on ajoute 3 gr. de chlorure d'ammonium pur et finement pulvérisé, puis 25 cc. d'une solution de soude N.2; on agite; il se dégage de l'ammoniaque.

qui se combine avec le formol pour donner de l'hexaméthylène-tétramine ; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'eau et 4 gouttes de solution de méthylorange à 1 p. 100 ; puis on titre l'excès d'alcali à l'aide de  $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$  normal, qu'on verse jusqu'à virage de l'indicateur du jaune au rouge. Le nombre de cc. d'acide versés, retranché de 50 (quantité de soude employée), représente l'alcalinité disparue par formation de l'hexaméthylène-tétramine. Ce nombre, multiplié par 0,06, donne en grammes la quantité d'aldéhyde formique contenue dans la prise d'essai.

---

**Préparation de la lessive alcoolique de potasse.**

— M. H. MALFATTI (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 692.) — Il est généralement difficile d'obtenir une lessive alcoolique de potasse incolore. L'auteur indique le procédé suivant :

La quantité de potasse caustique à dissoudre est broyée avec un poids un peu supérieur de chaux vive en morceaux ; pour éviter la poussière désagréable que donne ce broyage, on mouille avec un peu d'alcool. La bouillie obtenue (il n'est pas nécessaire de broyer très fin) est versée dans une fiole avec de l'alcool, et l'on agite jusqu'à ce que toute la potasse soit dissoute. Après dépôt, on décante ou l'on filtre, et l'on obtient une lessive incolore, qui peut se conserver pendant une année sans se colorer, même au contact de l'air.

D'après quelques essais de l'auteur, la coloration observée dans les préparations habituelles serait due à la présence de métaux en suspension ou à l'état colloïdal.

E. S.

---

**Détermination de la valeur du graphite.** — M. F. MAYER (*Zeits. f. angew. Chem.*, 1912, p. 81, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1024). — Un procédé rigoureux est celui qui consiste à déterminer la chaleur de combustion du graphite dans la bombe calorimétrique. Comme le graphite seul, même avec l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, ne brûle pas complètement, on le mélange avec une quantité connue d'acide benzoïque pur, dont la chaleur de combustion est fixée exactement. Si l'on soustrait de la chaleur totale celle qui correspond à l'acide benzoïque et au soufre, on obtient celle qui est relative au carbone du graphite, ce qui permet d'en calculer la teneur. Les résultats concordent d'une manière satisfaisante.

E. S.

---

**Composition chimique de l'œnanthe safranée.** — M. FRANK TUTIN (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 298). — La racine ne renferme ni enzyme, ni alcaloïde.

L'extrait alcoolique laisse déposer à la longue des cristaux de saccharose (3,8 p. 100).

Cet extrait, distillé dans un courant de vapeur d'eau, donne une huile essentielle à odeur désagréable, dont la densité est de 0,9381 à 15° et le pouvoir rotatoire de + 1°16' dans le tube de 25 millimètres. La portion d'extrait alcoolique soluble dans l'eau donne quelques cristaux incolores, fusibles à 83°, devenant rouges à la longue, et un peu d'acide salicylique; elle contient aussi des produits amorphes et une forte proportion de lévulose et de dextrose.

La portion insoluble dans l'eau contient une résine brun foncé, 3 p. 100 environ du poids de la plante.

Le principe toxique est constitué par la partie neutre de l'extrait étheré de la résine.

A. D.

---

**Mucilage de la graine de lin.** — M. NEVILLE (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 328). — 1° La graine de lin renferme 7 p. 100 de mucilage.

2° Préparé par gonflement des graines dans  $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$  très étendu et précipitation par l'alcool, le mucilage est une substance faiblement acide, que sa composition centésimale rapproche des hydrates de carbone; il donne une faible quantité de cendres.

3° La purification par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool abaisse la teneur en cendres, mais laisse l'acidité.

4° Par hydrolyse avec  $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$  dilué, le mucilage donne du dextrose, du galactose, de l'arabinose, du xylose, une petite quantité d'une substance analogue à la cellulose et un acide dont le sel de baryum est soluble.

5° Par ébullition avec HCl, on obtient du furfurol en quantité correspondant à 17 p. 100 de pentosane.

6° L'extrait de malt, la salive, le suc pancréatique sont sans action sur le mucilage, qui est attaqué par les bactéries du cæcum en donnant de l'acide carbonique et un mélange de gaz inflammables.

A. D.

---

**Titrage des extraits fluides.** — M. CH. H. LAWAL (*American Druggist*, 1911, p. 145). — Dans une éprouvette graduée de 100 cc., dissoudre 25 gr. de chlorure de sodium dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 85 cc.; ajouter 10 cc. de l'extrait fluide et compléter les 100 cc. avec de l'eau distillée; agiter pendant une minute; laisser déposer pendant 5 minutes; agiter et filtrer sur un filtre sec; prélever 50 cc. du liquide limpide, représentant 5 cc. d'extrait fluide, et traiter par les dissolvants usuels pour extraire l'alcaloïde.

Ce procédé très rapide est très exact.

A. D.

**Réaction d'identité de l'extrait d'écorce de racine de grenadier.** — M. GLÜCKSMANN (*Apotheker Zeit.*, 1911, p. 863). — La réaction qu'indique l'auteur consiste à dissoudre une très petite parcelle d'extrait d'écorce de racine de grenadier dans une quantité d'eau telle qu'on n'aperçoive plus de coloration jaune dans la lumière réfléchie. On ajoute à cette solution, placée dans un verre à réaction, 1 à 2 cc. d'une solution d'acétate de plomb au dixième; il se produit alors une coloration jaune du mélange; on filtre; la matière colorante reste sur le filtre, et le filtratum est incolore. Avec aucun autre extrait pharmaceutique on n'observe ce phénomène.

**Essai de la racine de jalap.** — M. N. NORTH (*American Journal of Pharmacy*, 1911, p. 515). — La valeur de la racine de jalap est basée sur la proportion de résine qu'elle renferme; pour déterminer cette proportion, l'auteur prend 10 gr. de racine pulvérisée, qu'il humecte avec 3 cc. d'eau dans une capsule; il introduit le mélange dans un ballon d'Erlenmeyer de 300 cc. avec 51 cc. d'alcool à 95°, et l'on adapte ce ballon à un réfrigérant à reflux; on chauffe pendant une heure au bain-marie bouillant; on prend un petit percolateur, au fond duquel on place un tampon d'ouate qu'on recouvre d'une rondelle en porcelaine percée de trous; on place ce percolateur au-dessus de la capsule dans laquelle on a humecté la poudre; on introduit le contenu du ballon dans le percolateur; on lave le ballon avec 10 cc. d'alcool à 95°, et on lixivie jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule du percolateur ne se trouble pas au contact de l'eau; on évapore la colature jusqu'à 19 cc., et l'on ajoute de l'eau de manière à compléter 60 cc.; la résine est complètement précipitée; on chauffe au bain-marie jusqu'à réduction d'un tiers du volume; on verse le liquide sur un filtre; on lave la résine à deux reprises avec 25 cc. d'eau chaque fois et en chauffant au bain-marie; on dissout à l'aide de l'alcool les particules de résine restées sur le filtre et l'on réunit à la résine contenue dans la capsule; on filtre la solution ainsi obtenue dans un ballon d'Erlenmeyer taré; on lave le filtre et la capsule avec de l'alcool bouillant, et l'on évapore jusqu'à poids constant.

**Emploi du réactif de Kobert pour la recherche de l'acide salicylique.** — M. CRAC (*The Analyst*, 1911, p. 540). — Le réactif de Kobert (3 gouttes de formol dans 3 cc. de  $\text{SO}^{\text{II}}\text{H}^{\text{II}}$  concentré), qui permet de déceler la présence de la morphine, peut également servir à caractériser l'acide salicylique et les composés salicylés, comme le salol.

Si l'on prend 1/50 de milligr. d'acide salicylique, qu'on le dissout dans 2 gouttes de  $\text{SO}^{\text{II}}\text{H}^{\text{II}}$  et qu'on ajoute 1 goutte de réactif de Kobert, il se produit une coloration rose.

La salicine donne une coloration rouge avec  $\text{SO}^2\text{H}^2$  seul, mais la coloration est plus foncée avec le réactif de Kobert.

Le même réactif donne une coloration rouge-violet avec le phénol, violette avec la pyrocatéchine, orangé-brun avec la résorcine, brun-verdâtre avec l'hydroquinone, brunc avec le pyrogallol, vert sale avec le naphтол- $\alpha$ , brun sale avec le naphтол- $\beta$ , brune avec l'acide cinnamique, jaune avec l'acide amygdalique.

---

**Essai du carbonate de créosote.** — M. A. FERNAU (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 809). — Dans une capsule de porcelaine, on dissout 10 gr. de carbonate de créosote dans 30 gr. environ d'une solution alcoolique de potasse à 10p.100; le mélange est amené à 15 gr. environ par évaporation au bain-marie. En acidulant le liquide obtenu avec HCl dilué, la créosote se sépare sous forme d'une couche huileuse. On peut doser la créosote en versant le mélange dans une éprouvette graduée de 100 cc., diluant avec 60 cc. d'eau et ajoutant 5 à 10 gr. de chlorure de sodium. 10 gr. de carbonate de créosote doivent donner environ 9 cc. de créosote.

A. D.

---

**Les ichthyols du commerce.** — M. C. L. CARBONESCII (*La Farmacia moderna* du 1<sup>er</sup> janvier 1911). — 1<sup>o</sup> La détermination de l'humidité est effectuée en prélevant une certaine quantité de produit et en le soumettant à l'action d'une étuve à 110° jusqu'à poids constant. La différence de poids donne la quantité d'eau contenue dans l'échantillon.

2<sup>o</sup> Le dosage des substances minérales s'obtient par l'incinération d'une certaine quantité de produit, préalablement séché et porté au rouge jusqu'à obtention de cendres légèrement colorées

3<sup>o</sup> Le pouvoir hygroscopique d'un ichthyol est mesuré en mettant dans l'eau froide, pendant un temps déterminé, une quantité exactement pesée de substance, qu'on repèse après traitement par l'eau.

4<sup>o</sup> On détermine la proportion de gélatine en dissolvant dans un certain poids d'eau une quantité pesée d'ichthyol; on précipite par une solution de tannin au vingtième; on recueille le précipité sur un filtre taré, qu'on sèche et qu'on pèse. On se basera pour les calculs sur ce fait que le précipité contient, pour 100 parties, 43 de gélatine et 57 de tannin.

G. P.

---

**Recherche du mouillage du lait au moyen de la constante de Cornalba.** — M. LEPERRE (*Bulletin de la Société chimique de Belgique* de janvier 1912). — M. Cornalba a fait

remarquer qu'il était possible de reconnaître un lait mouillé en déterminant le poids des substances dissoutes dans le petit-lait après précipitation par l'acide acétique dilué, poids qui, d'après lui, est une constante variant entre 6,05 et 6,25 p.100, et nous avons publié la technique de son procédé dans ce Recueil (1909, p. 159).

En 1912 (p. 34), nous avons publié un article de M. Ledent, qui avait vérifié les assertions de M. Cornalba et qui avait constaté, après d'autres chimistes, que le procédé en question donne de bons résultats.

M. Leperre s'est, à son tour, livré à la même vérification, et il a constaté que, suivant l'âge des animaux, leur race, leur alimentation, l'époque du vêlage, le moment de la traite, etc., la constante peut varier. Il a résumé dans le tableau suivant le résultat de ses expériences sur des laits authentiques, prélevés par un assistant de son laboratoire à des heures différentes du jour et fournis par des vaches d'âge différent et dont le vêlage remontait à des dates différentes.

Age de la vache	Temps depuis le vêlage	Moment de la traite	Litres de lait par traite	Poids de l'extrait de 100 cc de lait
6 ans	5 mois	matin	9	6,32
		midi	10	6,30
		soir	10	6,20
6 ans	6 semaines	matin	10	6,82
		midi	4,5	7
		soir	3,5	7,05
6 ans	3 mois	matin	10	6,92
		midi	7	6,77
		soir	6	6,75
11 ans	10 mois	matin	3,5	6,60
5 ans	13 mois	soir	5	6,47
		matin	4	5,55
8 ans	30 mois	soir	6	6,65
		matin	4	6,85
		soir	6	6,90

**Miel et manganèse.** — A. GOTTFRIED (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 276). — Vingt-cinq échantillons de miel, examinés par le procédé Marshall pour la recherche du manganèse, ont donné des quantités variant de 0 milligr.04 à 4 milligr.4 p.100. La quantité de manganèse n'est pas proportionnelle à celle des cendres, mais plutôt parallèle à la teneur en matières azotées, ce qui permettrait de croire que le manganèse provient des abeilles et non du nectar des fleurs.

A. D.

**Recherches phytochimiques de la petite centaurée.** — M. R. REISS (*Apotheker Zeit.*, 1911, p. 148). — L'éry

*throcentaurine* et une substance amère, l'*érythromarine*, sont les seuls principes extraits jusqu'ici de l'*Erythrea centaurium*.

Pour les obtenir, l'auteur emploie l'extrait préparé avec l'eau à 50° avec addition de carbonate de calcium. L'érythrocentaurine cristallise de l'alcool absolu en prismes incolores, fusibles à 145°, se colorant en rouge à la lumière. L'auteur lui attribue la formule  $C^{10}H^{10}O^3$ . Comme corps nouveau, l'auteur a isolé l'*Erytauron* ( $C^{10}H^{10}O^4$ ), qui fond à 225-275°, une phytostérine ( $C^{26}H^{34}O$ ), qui fond à 79°, de l'alcool cérylique, de l'acide stéarique et de l'acide palmitique. L'auteur n'a pu obtenir aucune donnée sur le sucre contenu dans l'*Erythrea centaurium* ni sur le glucoside *Erytaurine*.

A. B.

---

**Essai quantitatif de l'huile camphrée.** — M. H. NORTH (*American Journal of Pharmacy*, 1911, p. 563). — En préparant une série de solutions de camphre dans l'huile, titrées à 5, 10, 15, 20 et 25 gr. de camphre dans une quantité d'huile suffisante pour obtenir 100 gr. d'huile camphrée, on peut déterminer au polarimètre, avec le tube de 100 millimètres, les déviations correspondantes et par suite établir un graphique permettant de titrer un échantillon quelconque d'huile camphrée.

A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Notions fondamentales d'analyse qualitative**, par V. Thomas, professeur-adjoint à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, et D. Gauthier, chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand. 1 vol. de 326 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 53, quai des Grands Augustins, Paris). Prix : 10 francs. — En écrivant ce volume, ses auteurs se sont préoccupés de rendre service aux chimistes qui s'adonnent à l'analyse pratique et non aux étudiants qui ont uniquement en vue la préparation d'un examen.

Ils ont, d'abord, traité d'une manière raisonnée et approfondie les caractères des bases et des acides ; les réactions importantes étant décrites jusque dans leurs moindres détails, ils ont pu décrire plus rapidement les méthodes d'analyse elles-mêmes, qui ne sont que des applications des dites réactions.

« On s'étonnera peut-être, disent les auteurs dans leur préface, que, pour des débutants, nous ne nous soyons pas bornés à l'exposé d'une seule méthode judicieusement choisie. Pour nous, il n'y a pas de bonne méthode d'analyse *au sens absolu* ; l'habileté de l'expérimentateur est, dans tous les cas, un des facteurs les plus importants

pour la réussite ; or, cette habileté est essentiellement variable et s'exerce souvent dans des directions opposées. Il faut laisser à chacun le mode de travail qui lui convient le mieux ; il faut lui laisser surtout, dans les cas particuliers, le libre choix de la route qu'il doit suivre.

« En général, dans les traités d'analyse, on trouve une marche systématique pour la recherche des métaux suivant qu'on a affaire à une substance ne renfermant qu'un élément métallique, ou, au contraire, renfermant plusieurs éléments. Cette façon de procéder n'a aucune valeur au point de vue pratique, puisque, une substance étant donnée pour l'analyse, on ne sait absolument rien sur le nombre des éléments qu'elle renferme. Au point de vue de l'enseignement, cette recherche d'un seul métal présente de graves inconvénients. En effet, toutes les parties délicates de l'analyse, précipitation, filtration, lavage, épaulement, etc., se trouvent ici virtuellement supprimées.

« Le débutant s'habitue à travailler sans se préoccuper de ces différentes opérations, d'autant plus facilement que, dans ce cas très particulier, il arrive presque toujours à des résultats. Lorsqu'il aborde l'étude des mélanges, il se trouve tout d'un coup en présence de difficultés telles que l'analyse lui apparaît comme une science presque inextricable. »

Aussi les auteurs ont-ils rompu avec cette tradition. Leur volume sera certainement utile aux chimistes qui veulent apprendre d'une manière pratique l'analyse chimique.

---

**Traité théorique et pratique de la fabrication du sucre de betterave**, par Paul Horsin-Déon, ingénieur-chimiste, troisième édition, revue et augmentée par Georges Horsin-Déon, ingénieur chimiste ; 2 vol. de 1292 pages, 240 figures, 49 tableaux et 3 planches d'installations. (Geisler, éditeur, 4, rue de Médicis, Paris). Prix : 30 francs. — Le *Traité théorique et pratique de la fabrication du sucre de betterave* de M. Horsin-Déon est une œuvre éminemment personnelle, consciencieuse et de longue haleine.

Paru pour la première fois, en 1882, il a été réédité ; la troisième édition qui paraît aujourd'hui a été mise au courant des nouveautés techniques et pratiques.

Ce traité est divisé en trois parties principales : dans la première, au lieu de se contenter, comme beaucoup l'avaient fait avant lui, d'énumérer et de caractériser par quelques propriétés les matières si diverses dont le corps de la betterave est formé, l'auteur prend ces matières une à une, et, pas à pas, les suit à travers la série des opérations auxquelles le jus sucré se trouve soumis ; il recherche quelle est, pour chacune des phases ainsi parcourues, l'influence que ces matières exercent sur le résultat final, et, des observations souvent personnelles qu'il rapporte et qu'il développe, résultent, pour le fabricant, des enseignements utiles.

A cette première partie toute théorique, succède l'exposé pratique des procédés, la description des engins et des machines auxquels font appel, non seulement l'industrie sucrière, mais même la culture de la betterave. Le lecteur assiste ainsi successivement au travail du sol, aux semailles, à la récolte, etc., au travail des râpes et des presses, aux

opérations de la diffusion, au traitement des jus sucrés, à leur transformation en sucre cristallisé, etc.

La troisième partie du livre, qui est loin d'être la moins utile, traite des procédés d'analyse actuellement employés pour fixer la composition des matières sucrées. L'auteur expose en détail les principes scientifiques sur lesquels reposent les phénomènes chimiques et physiques qui forment la base des procédés employés à l'analyse des matières sucrées, ce qui facilite l'intelligence et la pratique des procédés eux-mêmes.

Dans cette nouvelle édition, M. Horsin-Déon s'attache plutôt à expliquer les procédés et les phénomènes qu'à les décrire, et l'on ne saurait conseiller un guide meilleur au fabricant soucieux de se rendre compte des faits que le travail de chaque jour amène sous ses yeux.

---

**Le lait :** *Production, composition, altération, réglementation, constatation de la fraude, jurisprudence.* Manuel élémentaire à l'usage des agents de prélèvement et des producteurs, par L. Villain, médecin vétérinaire, chef honoraire du service d'inspection des viandes de Paris, et F. Petit, juge au tribunal civil de Baume-les-Dames. 1 vol. de 168 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 6 francs. — Ce livre, véritable petit guide pratique, donne un aperçu complet des races de vaches laitières utilisées dans les fermes de France. Le lait que ces vaches produisent dépasse annuellement 43 milliards de litres, un véritable fleuve, comme on le voit, qu'il faut surveiller, non seulement à sa source, mais encore dans son cours.

Le lait, on doit le dire, peut être modifié dans sa qualité par la race, l'individualité, l'alimentation, le climat, le travail, la gestation, la maladie et l'heure de la traite. Toutes ces influences devaient être signalées aux producteurs comme aux agents de prélèvement chargés de surveiller si — alors que rien ne le fait supposer — une fraude ne se serait point produite dans le lait mis en vente.

C'est ce que les auteurs ont essayé d'établir en un style clair et simple dans les pages de ce livre, illustrées de nombreuses figures dessinées d'après nature.

---

**Les peintures,** par F. Margival. 1 vol. de 164 pages de l'Encyclopédie scientifique des aide-mémoire. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Malgré l'importance que présente la technique des peintures, aussi bien à cause du chiffre des affaires de l'industrie des couleurs qu'à cause de la valeur des choses protégées à l'aide des peintures, il n'existe guère en français d'ouvrage consacré à la science des peintures.

L'auteur a voulu apporter sa contribution à cette technique ; il s'est surtout occupé des phénomènes scientifiques, d'ailleurs indispensables à connaître, pour régler rationnellement la pratique de la peinture. Il a étudié successivement les pigments des peintures, les peintures à l'eau (badigeons et peintures artistiques), les peintures à l'huile, qui, naturellement, forment la partie la plus importante du volume (choix des huiles, coction et dessiccation, mécanisme de l'oxydation, siccatifs, diluants, préparation et application des mixtures, etc.) : Les peintures à la cire, comme les encaustiques, et les enduits divers à base de paraf-

fine, goudron, etc., font l'objet d'un chapitre spécial ; il en est de même pour les peintures destinées à des usages spéciaux : peintures antirouille pour le fer, peintures antiseptiques, incombustibles, etc. Un recueil de nombreuses formules complète et termine ce petit volume.

---

**Traité méthodique de la fabrication des vernis**, par A.-F. Guillon, chimiste industriel. (Garnier frères, éditeurs, 6, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : 3 fr. 50. — L'ouvrage que vient de publier M. Guillon est l'œuvre d'un homme qui y traite des questions qu'il connaît très bien et qui a manipulé les substances qu'il énumère. Les indications, les renseignements, les formules que contient le traité de M. Guillon émanent d'un praticien, et ceux qui en feront usage auront certainement l'occasion de rendre justice à l'expérience de l'auteur et de constater que son livre n'est pas le résultat d'une compilation.

La première partie traite des matières résineuses en général, de leurs propriétés et de leurs usages. Un chapitre important est consacré aux résines artificielles ou modifiées ; il s'agit là de progrès industriels, basés sur la chimie, qui ont déjà contribué et qui contribueront encore à rendre d'importants services à l'industrie de la fabrication des vernis. Cette première partie comprend également les dissolvants, les excipients et colorants qu'utilisent les fabricants de vernis.

La deuxième partie est consacrée à la fabrication des vernis ; des chapitres spéciaux traitent de la coction des huiles et siccatifs, des vernis gras, des vernis à l'essence et à l'alcool et de la filtration des vernis.

La troisième partie comprend des annexes qui constituent pour le lecteur des renseignements très intéressants.

En définitive, le traité de M. Guillon sera bien accueilli de tous ceux qui désirent s'instruire sur la fabrication et la composition des vernis.

C. C.

---

**Couleurs et colorants dans l'industrie textile**, par l'abbé Vassart, fondateur de l'Institut technique roubaisien. 1 vol. de 168 pages. (Dunod et Pinat, éditeurs, 47-49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix : 6 francs. — Bien que ce volume ne soit pas destiné aux chimistes, nous pensons que ceux d'entre eux qui s'occupent de teinture le liront avec intérêt.

Ce travail est destiné à ceux qui s'occupent de la fabrication et du négoce des tissus, aux élèves des Ecoles professionnelles se rattachant à l'industrie textile et à tous ceux qui s'intéressent aux beaux arts. Il n'a d'autre prétention que de vulgariser des idées qui doivent guider la marche dans la voie du progrès.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Pois verts cassés colorés artificiellement.** — M. GRELLOT (*Annales des falsifications* de janvier 1912. — M. Grelot a eu l'occasion d'examiner des pois verts cassés qui étaient colorés artifi-

ciellement avec un colorant dérivé de la houille. Les pois cassés non colorés présentent d'ordinaire des teintes qui varient depuis le vert pur de la chlorophylle jusqu'au jaune ; ceux qu'a eus entre les mains M. Grelot étaient uniformément teintés ; à la surface de beaucoup d'entre eux on remarquait des plaques de matière colorante ; lorsqu'on examinait les pois qui avaient conservé leur tégument, on constatait, entre ce tégument et le cotylédon, la présence de matière colorante facile à détacher. La fraude ne pouvait donc échapper à une inspection attentive du produit.

Agités à froid avec l'eau distillée, ces pois colorent ce liquide en vert pâle ; la purée obtenue à chaud était visqueuse et filante et prenait, après refroidissement, une consistance gélatineuse.

L'alcool à 90° donnait à froid et immédiatement une coloration verte très franche, alors que les pois non colorés artificiellement ne cèdent leur chlorophylle que lentement et le liquide devient vert-jaunâtre.

M. Grelot a évaporé à siccité le liquide alcoolique ; il a repris le résidu par l'eau ; il a filtré, et le filtratum a été agité avec de l'éther ; après décantation, la liqueur aqueuse, débarrassée de la chlorophylle, a teint la soie en vert brillant, et la teinture résistait à l'action de l'eau savonneuse à la température de l'ébullition.

La matière colorante, soluble dans l'eau et dans l'alcool était insoluble dans l'éther, quelle que fût la réaction du milieu ; il s'agissait donc d'un sulfoconjugué.

La solution aqueuse, traitée à l'ébullition par le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique, a été facilement réduite, mais ne s'est pas réoxydée ; ces caractères permettaient de conclure que le colorant employé appartenait au groupe des dérivés nitro-sulfonés dont le type est le vert-naphtol B.

En opérant sur des fragments de matière colorante adhérents au tégument, M. Grelot a caractérisé la présence du fer ; or le vert-naphtol B est le seul qui contienne du fer dans sa molécule.

M. Grelot conclut en disant que le colorant employé était vraisemblablement un sulfoconjugué du groupe des quinones-oximes analogue au vert-naphtol.

Outre le colorant, les poids contenaient de la gélatine ajoutée pour donner du brillant et pour faciliter l'adhérence du colorant qui n'aurait pas pénétré à l'intérieur des pois. En effet, en les faisant bouillir avec de l'eau et en filtrant le décocté, M. Grelot a obtenu un liquide qui, après évaporation et addition de quelques gouttes de formol, a donné un résidu *insoluble dans l'eau bouillante*. Le résidu, après avoir été égoutté, était mou et élastique et présentait la consistance de la gélatine glycérolisée ; desséché à 105°, ce résidu devenait corné et dégageait par calcination l'odeur caractéristique de la corne brûlée.

Une décoction de pois verts non colorés artificiellement, traités dans les mêmes conditions, laisse un résidu *soluble dans l'eau bouillante*, et ce résidu dégage par calcination l'odeur du pain grillé.

La précipitation de la gélatine par le tannin ne suffit pas pour caractériser la gélatine parce que la décoction contient, dans les deux cas, des substances albuminoïdes qui donnent un précipité avec ce réactif ; c'est au formol qu'il faut recourir pour insolubiliser la gélatine.

**Circulaire du ministre de l'Agriculture aux laboratoires agréés relativement à la gomme dans les sirops** (*Annales des falsifications* de décembre 1911). — Voici le texte de cette circulaire, en date du 28 novembre 1911 :

« Le décret du 28 juillet 1908 a réservé la dénomination de *sirop de gomme* au sirop de sucre additionné de gomme arabique ou de gomme du Sénégal, dans la proportion minima de 20 grammes par litre.

« Il convient d'admettre que le mot *gomme* s'applique au produit commercialement pur et non à la gomme pure et anhydre.

« De très nombreuses analyses établissent que les sortes commerciales de gomme arabique ou de gomme du Sénégal contiennent au plus  $\frac{1}{3}$  d'humidité et impuretés diverses, soit au moins  $\frac{4}{5}$  de gomme pure ou anhydre.

« En conséquence, et pour éviter toute ambiguïté, je vous prie de vouloir bien indiquer ainsi le résultat trouvé :

Gomme pure anhydre, par litre :  $x$  gr.

correspondant à gomme commerciale :  $y$  gr.,  $y$  étant égal à  $x \times \frac{5}{4}$ .

« En l'attente de la méthode officielle de dosage, vous pourrez employer la méthode de Roussin, mise au point par Auguet, la méthode de Bellier ou toute autre méthode qui vous conviendrait, pourvu qu'elle ne donne pas de résultats moins élevés que celles précitées.

« Pour le ministre de l'Agriculture,

« Le Directeur du service de la répression des fraudes :

« E. ROUX. »

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

---

Le Gérant : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Analyse de l'arséniate de soude destiné aux emplois viticoles,

Par M. H. CORMIMBEUF,

Chef du laboratoire de contrôle des Etablissements Poulenc frères.

L'arséniate de soude, qui est de plus en plus employé pour la préparation de bouillies destinées à la destruction des insectes parasites de la vigne, donne lieu à un commerce important; aussi est-il utile de pouvoir déterminer dans ce produit, avec rapidité et précision, la teneur en anhydride arsénique  $As^2O^5$ , puisque c'est de la richesse en ce constituant que reposent la plus ou moins grande activité du produit et aussi sa plus ou moins grande valeur marchande.

Le dosage de l'acide arsénique est un des problèmes les plus ardu de la chimie analytique; les méthodes classiques sont ou trop longues ou trop incertaines pour être employées utilement dans le cas présent.

Celle que je propose possède le grand avantage, tout en étant exacte, d'être très rapide; elle permet aussi de déterminer la teneur en soude du composé en donnant la constitution rigoureuse de celui-ci, ce qui peut être, dans certains cas, d'une grande utilité.

Cette méthode est basée sur un fait signalé jadis par Jolly pour les *phosphates alcalins*, à savoir que les *phosphates acides* ou *monobasiques* sont *acides* à l'orangé Poirrier; que les *phosphates bibasiques* sont *alcalins* à ce même réactif, enfin que les *phosphates tribasiques* sont *alcalins* à la phénolphtaléine.

Ce principe, appliqué aux *arséniates alcalins*, suit rigoureusement la même règle, et, sur cette propriété, j'ai imaginé une méthode très simple de dosage de  $As^2O^5$  dans l'arséniate de soude, méthode qui n'exige qu'un titrage alcalimétrique suivi d'un titrage acidimétrique.

Les principaux réactifs nécessaires à ce dosage sont les suivants :

- 1° Liqueur titrée d'acide sulfurique normale;
- 2° Liqueur titrée de soude ou de potasse normale;
- 3° Solution de phénolphtaléine;
- 4° Solution d'orangé Poirrier.

*Mode opératoire.* — 5 gr. du produit sont pesés très exactement

M AI 1912

et calcinés légèrement dans une capsule de porcelaine, afin d'éliminer la matière colorante dont on les additionne presque toujours pour éviter les confusions avec d'autres sels ; après refroidissement, la substance est dissoute dans 150 ou 200 cc. d'eau ; on ajoute à la solution quelques gouttes de solution d'orangé Poirrier, qui produit une coloration jaune ; on y laisse écouler de la liqueur normale de  $\text{SO}^+\text{H}^2$  jusqu'à ce que la teinte jaune du début fasse place à une *teinte orangé* ; à ce moment, on note le nombre de cc. de liqueur acide exigés ; soit N ce nombre. On ajoute à la solution quelques gouttes de solution de phénolphthaléine, puis de la liqueur de soude normale jusqu'à apparition d'une teinte rosée ; le nombre de cc. exigés sera, dans ce cas, N' ; celui-ci représente la proportion de soude qui correspond à la moitié de celle exigée pour faire l'arséniate bibasique, par conséquent l'acide arsénique pourra être calculé comme suit :

$$N' \times 0,115 \times 20 = \text{As}^2\text{O}^5 \text{ p.100}$$

Un produit théorique bibasique correspondant à la formule  $\text{AsO}^+\text{HNa}^2$  exigerait 26cc.9 de soude normale.

*Dosage de la soude.* — Dans l'essai précédent, le nombre de cc. N de  $\text{SO}^+\text{H}^2$  normal donne la proportion de soude qui est combinée à la seconde acidité de  $\text{AsO}^+\text{H}^3$  et qui existe réellement dans l'échantillon soumis à l'analyse ; le nombre de cc. N' de soude normale donne, au contraire, la proportion exacte de soude qui doit théoriquement saturer la seconde acidité de l'acide orthoarsénique contenu dans l'échantillon analysé.

Par conséquent, si  $N = N'$ , le produit est bien bibasique, et, dans ce cas, la teneur en soude pourra se calculer comme suit :

$$(1) \quad N + N' \text{ ou simplement } 2N \times 0,031 \times 20 = \text{Na}^2\text{O p.100}$$

Si au contraire N' est inférieur à N, cela indique que le produit est un arséniate bibasique dans lequel la seconde acidité de l'acide arsénique qui le constitue est incomplètement saturée ; dans ces conditions, la teneur en soude sera calculée comme suit :

$$(2) \quad [(N \times 0,031 \times 20) + (N' \times 0,031 \times 20)] \times 2 = \text{Na}^2\text{O p.100}$$

Enfin, si N' est supérieur à N, cela démontre que le produit est plus alcalin qu'il ne doit l'être pour être rigoureusement bibasique ; la soude sera calculée par la formule (2), donnée plus haut.

*Observation.* — Si l'arséniate de soude est un arséniate acide  $\text{AsO}^+\text{H}^2\text{Na}$ , sa solution donne directement, avec l'orangé Poirrier, une teinte *rougeâtre* ; elle pourrait cependant donner aussi une teinte *jaune*, mais celle-ci reviendrait au *rouge* par l'addition de

quelques gouttes de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  normal ; dans tous les cas, le dosage de  $\text{As}^2\text{O}^5$  dans un semblable produit n'exigerait qu'un simple titrage acidimétrique au moyen de la soude normale en partant de la *coloration rouge* de l'orangé et terminant à la *coloration rougeâtre* due à la solution de phénolphtaléine, qu'on doit ajouter à la solution en même temps que la solution d'orangé. Le nombre de cc. de soude exigés, multiplié par 0,115, puis par 20, donne la teneur p.100 de  $\text{As}^2\text{O}^5$  si l'essai a été fait sur 5 gr.

L'analyse d'un arséniate de soude peut se compléter par le *dosage de l'eau*, lequel s'obtient en chauffant au rouge vif, dans un creuset de porcelaine, 1 à 2 gr. de produit ; par le *dosage du chlorure de sodium* au moyen d'une solution de nitrate d'argent N/10 et d'une solution de sulfocyanure également N/10 ; par le *dosage du sulfate de soude*, obtenu par précipitation de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum ; enfin on peut aussi déterminer la teneur en *acide arsénieux* contenu toujours à l'état de traces dans l'arséniate de soude, et cela par la méthode bien connue avec la liqueur N/10 d'iode.

### **Dispositif pour les analyses bactériologiques des eaux à la source,**

Par le D<sup>r</sup> A. J. J. VANDEVELDE.

On a généralement recours aux glacières portatives pour amener les échantillons d'eau au laboratoire. Certains auteurs ont préconisé l'addition de chlorure de sodium (1) pour empêcher la multiplication des bactéries pendant le transport.

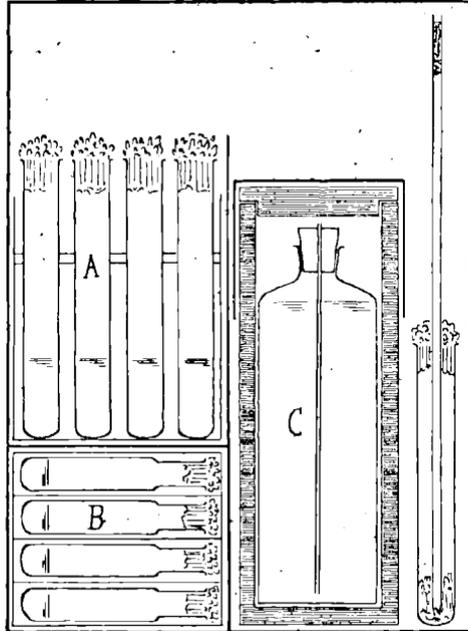
Depuis quelque temps, je préfère entamer l'analyse bactériologique soit à la source même, soit à l'endroit où l'eau est consommée ; ce procédé a l'avantage d'éviter toute multiplication des bactéries dans l'échantillon et de donner ainsi l'évaluation exacte de leur nombre ; il permet en outre au bactériologiste de faire lui-même le prélèvement, qui est l'opération la plus importante de l'analyse, et de ne pas confier cette manipulation à une personne non expérimentée.

Le prélèvement de l'échantillon et la numération des bactéries se font, dans ces conditions, de manière rigoureuse.

Il n'est pas inutile, je crois, de décrire sommairement le dispositif auquel je me suis arrêté après divers tâtonnements et qui est représenté en coupe verticale dans la figure de la page suivante.

(1) REMLINGER, P. Le salage des échantillons d'eau destinés à l'analyse bactériologique. *C. R. Soc. biol. France*, 1911, 70, 64-66 ; — Application du salage des eaux à leur transport en vue de l'analyse bactériologique. *Ibid.*, 1911, 70, 320-322.

Dans une caissette de bois léger (s'ouvrant par devant au moyen d'une planchette glissant dans une rainure), de 27 centim. de longueur sur 10 centim. de largeur et 36 centim. de hauteur, se trouvent logés trois récipients principaux :



A est une étagère légère en bois, portant quatre rangées de trois éprouvettes bouchées d'ouate, dont quatre contiennent du bouillon phéniqué peptonisé pour la recherche du *Bacillus typhosus*, quatre de solution de peptone pour la recherche du *Bacillus coli*, quatre d'eau distillée stérilisée pour les dilutions éventuelles (1).

B est une autre étagère en bois, contenant quatre flacons Soyka avec du bouillon gélatiné pour la culture des colonies en milieu solide.

C est une fiole contenant 250 cc. d'eau, maintenue chaude au moyen d'une enveloppe cylindrique solide de liège comprimé; la fermeture spéciale de la fiole empêche la sortie de l'eau, tout en permettant la rentrée de l'air par le refroidissement. Au-dessus de la boîte en liège se trouve, renversé, un godet métallique (cui-

(1) Voir préparation des milieux : A. J. J. VANDEVELDE. *Het water in het dagelijksch leven*. Gent, 1909, 120.

vre ou zinc), dans lequel on verse l'eau chaude destinée à fluidifier la gélatine des boîtes de Soyka (4).

Lorsqu'on introduit de l'eau bouillante dans le flacon muni de son enveloppe, on observe les températures suivantes après les temps indiqués, l'appareil total restant fermé et exposé à la température du laboratoire. Les constatations se font aisément à la lecture du thermomètre plongeant au travers du bouchon de la boîte et du bouchon de la bouteille jusqu'au milieu de l'eau.

Au début. . . . .	85°
après 1/2 heure. . . . .	70°
après 1 heure . . . . .	63°
après 1 heure 1/2 . . . . .	56°
après 2 heures . . . . .	51°
après 2 heures 1/2. . . . .	46°
après 3 heures . . . . .	42°

L'opérateur est ainsi muni de l'eau chaude nécessaire à la liquéfaction de la gélatine ; lorsque le prélèvement et l'ensemencement se font à une source (bois, prairie, rocher, etc.), l'eau chaude est préparée, soit au laboratoire, soit, si la distance est grande (voyage de plus de 2 heures), dans une auberge en cours de route. Mais c'est surtout dans la surveillance d'une distribution communale d'eau potable que le dispositif rend des services, car il permet de se rendre à n'importe quel point de la distribution (robinets situés dans des écoles ou dans des commissariats de police) sans être obligé de demander l'aide de quelqu'un.

La place disponible entre l'appareil C à eau chaude et la paroi de la boîte, ainsi que la partie supérieure de la boîte, sont suffisantes pour tenir les objets suivants : trois pipettes graduées de 1 cc., longues de 30 à 35 centim., stérilisées et munies de leurs éprouvettes protectrices ; une lampe cylindrique de 2 centim. de diamètre, en cuivre, à flamme d'alcool pour le flambage des robinets et autres objets ; deux éprouvettes stérilisées pour récolter l'eau à un robinet ; deux éprouvettes stérilisées intérieurement et extérieurement enveloppées de papier à filtrer protecteur pour prélever l'eau dans un bassin, une rigole ou un puits peu profond ; deux pinces entourées de papier et stérilisées, le tout maintenu au moyen d'ouate toujours nécessaire.

Certains prélèvements, notamment en profondeur, exigent toutefois l'emploi d'appareils spéciaux dont il faut alors nécessairement se munir, de même qu'il faut parfois recueillir des échantillons d'eau assez importants, et alors des flacons stérilisés supplémentaires sont indispensables.

(4) Voir : A. J. J. VANDEVELDE, *loco cit.*, 126.

L'étagère A, qui portait quatre tubes à eau distillée, reçoit, après lesensemencements, les quatre tubes secs contenant à présent l'eau à examiner ; les tubes à eau distillée sont, après emploi, ou quand même ils n'ont pas été utilisés, vidés et placés dans la partie supérieure de la boîte. Le prélèvement fait, l'eau est de suite ensemencée dans les boîtes de Soyka, dans les tubes à peptone et dans les tubes de bouillon phéniqué peptonisé.

L'eau prélevée et ramenée au laboratoire peut servir ultérieurement à divers essais. L'examen des colonies et leur numération se font directement dans les boîtes de Soyka, rendant les mêmes services que les plaques de Petri.

Les caissettes servant chacune pour une analyse d'eau sont susceptibles d'être accolées les unes aux autres par leur plus grande surface, dans le cas d'analyses multiples, et forment un colis léger et d'une grande stabilité. Six analyses bactériologiques d'eau se font à l'aide d'un colis total de 27 centim. sur 60 centim. et 36 centim., qu'il est facile de porter à la main. Il est préférable de construire les étagères en bois plutôt qu'en métal, parce que ces étagères sont alors plus légères, que les éprouvettes s'y brisent moins facilement par le transport, et qu'enfin l'appareil est silencieux, le verre ne rencontrant pas de métal.

Le dispositif que j'ai décrit est utilisé actuellement pour la surveillance bactériologique de la distribution d'eau de la ville de Gand en une vingtaine de points différents du territoire ; lesensemencements ne se font jamais autrement que sur place au moment des prélèvements.

(*Laboratoire chimique et bactériologique de la ville de Gand*).

### **Sur quelques caractéristiques d'une résine (copal demi-dur) fossile de Guyane,**

Par M. J. CH. ESSNER.

J'ai eu l'occasion d'examiner une résine fossile de Guyane paraissant se rapprocher, par ses caractères extérieurs, de la variété dite *Courbaril*.

N'ayant trouvé que fort peu de documents sur ces produits, je crois utile d'indiquer les résultats que j'ai obtenus.

Les échantillons que j'ai examinés étaient en masses volumineuses, recouvertes d'un enduit blanchâtre et de parties terreuses, à cassure vitreuse.

Débarrassée de la couche externe, le résidu est incolore comme le cristal, ou jaunâtre avec quelques places d'un rouge plus ou moins foncé ; elle a une odeur agréable, mais faible ; elle se laisse facilement rayer au couteau et se pulvérise assez

facilement sans adhérer au pilon ; elle offre à ce moment une odeur térébenthineuse faible, mais assez nette.

L'enduit blanchâtre est soluble dans l'alcool et dans les alcalis.

Cette résine se ramollit à la chaleur et se laisse étirer en fils déliés ; elle fond vers 190°, mais commence à se ramollir et à s'agglomérer dès 175° ; au-dessus de 230°, elle se décompose en donnant une huile jaunâtre, qui se solidifie par refroidissement.

Elle est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, mais elle communique à cette dernière une légère odeur de térébenthine.

Elle est partiellement soluble à froid dans l'alcool absolu, mais la solution dans l'alcool bouillant abandonne par refroidissement une partie solide. L'alcool amylique la dissout en partie à froid.

Chauffée vers 250° et additionnée d'huile de lin, elle se dissout à la manière des copals ; avec l'essence de térébenthine, le produit, après chauffage à 250°, subit une sorte de gonflement analogue à celui que donnent les produits pyrogénés des copals.

Traitée par l'éther, elle s'en pénètre de suite, s'y gonfle, devient molle et gluante, mais ne se dissout que très peu.

Le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone, la benzine, le tétrachlorure de carbone la gonflent en la ramollissant, mais n'en dissolvent que de très faibles quantités.

Le xylol la dissout très peu et la rend opaque.

Les meilleurs dissolvants sont donc l'alcool absolu et l'alcool amylique. L'eau précipite la résine de ses solutions soit en grumeaux, soit sous forme d'émulsion.

Sa densité est de 1,089.

J'ai examiné séparément les parties incolores et les parties colorées pour en déterminer les constantes.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après :

	Parties incolores et transparentes	Parties jaunâtres et transparentes
Point de fusion . . . . .	vers 190°	vers 190°
Solubilité dans l'alcool absolu . . . . .	75,2 p. 100	80 p. 100
»    »    » amylique . . . . .	environ 80 p. 100	de 80 à 85 p. 100
Acidité (en milligr. de KOH par gr.) . . . . .	118 milligr.	125 milligr.
Indice de saponification (en milligr. de KOH par gr.) . . . . .	127 milligr.	151 milligr.
Indice d'iode (résine totale) par 100 gr. de résine . . . . .	84 gr.3	84 gr.5

Ces chiffres indiquent que la couleur ne provient que d'une légère oxydation du produit incolore, mais que les deux échantillons sont de même nature.

### Tableau pour la recherche des sucres

Par M. MARIUS

Absence de réduction . . . . .		
A 5 cc. d'urine déféquée par le réactif de Patein et placée dans un tube à essai, ajouter 5cc. de liqueur de Fehling et chauffer à l'ébullition.	Réduction	1
		2
		3
		4
A 5cc. d'urine déféquée par le réactif de Patein et placée dans un tube à essai, ajouter 5cc. de réactif de Botlger et Almen et chauffer à l'ébullition.	Absence de réduction	1
		2

**et de leurs dérivés dans l'urine,**

BLANC.

..... Absence de sucres.

Dans un tube à essai placer : Urne déféquée au réactif de Pa- tein, 20 cc. Phénylhydrazine, 1 cc. Acide acétique cristallisable, 1 cc. 5 Acétate de soude à 25 p. 100, 1 cc. Chauffer au bain-marie pendant 1 heure, laisser refroidir, filtrer, laver à l'eau froide, à la benzine, à l'éther, et traiter par 5 cc. d'une solution d'acétone à 50 p. 100.	}	Un résidu	{ Caractériser la glyco- sazone au microscope (longues aiguilles jau- nes). . . . . <b>Glucose</b>
Acide acétique cristallisable, 1 cc. 5 Acétate de soude à 25 p. 100, 1 cc. Chauffer au bain-marie pendant 1 heure, laisser refroidir, filtrer, laver à l'eau froide, à la benzine, à l'éther, et traiter par 5 cc. d'une solution d'acétone à 50 p. 100.	}	Une liqueur	{ En placer une goutte sur une lame de verre, évaporer au bain-ma- rie et caractériser au microscope la lactosa- zone (fines et courtes aiguilles jaunes grou- pées en oursins) . . . <b>Lactose</b>

Dans un tube à essai, placer :  
 Urne déféquée au réactif de  
 Courtonne, 5 cc.  
 Acide chlorhydrique renfermant  
 6 p. 100 de résorcine, 5 cc.  
 Chauffer à l'ébullition pendant  
 quelques minutes. . . . . Coloration rouge . . . . . **Lévulose**

Dans un tube à essai, placer :  
 3 cc. du réactif de Bial ; porter à  
 l'ébullition et faire tomber  
 5 gouttes d'urine. Si, après 15 à  
 20 secondes . . . . . Coloration verte . . . . . **Pentoses**

Dans une capsule en porcelaine  
 placer :  
 Urne non déféquée, 10 cc.  
 Acide azotique, 10 gouttes.  
 Chauffer jusqu'à dessiccation,  
 ajouter un cristal de chlorure de  
 calcium, 40 gouttes d'ammonia-  
 que et dessécher par chauffage. Coloration rose . . . . . **Inosite**

Dans un tube à essai, placer :  
 Urne, 10 cc.  
 Lessive de soude, 3 ou 4 gouttes.  
 Oxyde de plomb, 4 ou 2 gr.  
 Agiter vivement et filtrer . . . . . Coloration rouge du filtratum. . . **Alcaptones**

Dans un tube à essai, placer :  
 Urne, 10 cc.  
 Acide chlorhydrique, 10 cc.  
 Chauffer jusqu'à ébullition, re-  
 froidir sous un courant d'eau,  
 ajouter 1 cc. de sulfure de car-  
 bone et agiter . . . . . Fluorescence verte . . . . . **Acide gly-  
 curonique**

## Dosage de l'acide sulfureux dans les vins blancs,

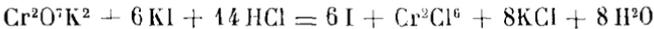
Par M. MONIMART, docteur en pharmacie.

Le procédé ci-dessous, que nous employons depuis plusieurs années pour le dosage de l'acide sulfureux dans les vins blancs, présente les avantages suivants : il est rapide et précis et n'exige qu'un matériel restreint et courant.

*Appareils* : une fiole jaugée de 50 cc. et une autre de 100 cc. ; une pipette de 10 cc., divisée en cc. ; une burette de Mohr et un vase d'Erlenmeyer de 250 cc.

*Réactifs* : une solution titrée de bichromate de potasse anhydre à 1 gr.96 par litre ; une solution d'iode de potassium au dixième ; de l'acide chlorhydrique pur ; de la lessive de soude ordinaire à 30 ou 40° Baumé ; de l'acide sulfurique dilué au cinquième et de l'empois d'amidon.

*Mode opératoire.* — La pratique du procédé exige encore l'emploi d'une solution d'iode N/50, mais cette solution ne se conserve pas ; d'autre part, elle est assez difficile à préparer par les méthodes ordinaires ; nous l'obtenons rapidement et exactement titrée de la manière suivante, en nous appuyant sur la réaction suivante :



Nous constatons qu'une molécule de bichromate de potasse (294 gr.) met en liberté 6 atomes d'iode (762 gr.).

La solution d'iode que nous voulons préparer devant être N/50, contiendra 2 gr.54 d'iode pour 1.000 cc., ou 0 gr.254 pour 100 cc. ; or, si 762 gr. d'iode correspondent à 294 gr. de bichromate de potasse, on devra employer, pour correspondre à 0 gr.254 d'iode une quantité de bichromate de potasse représentée par l'équation suivante :

$$x = \frac{0,254 \times 294}{762} = 0\text{gr.}098$$

Nous avons choisi une solution de bichromate de potasse à 1 gr.96 par litre, parce que 50 cc. de cette solution donnent les 0 gr.098 de bichromate de potasse nécessaires pour mettre en liberté 0 gr.254 d'iode, donc pour préparer 100 cc. de solution d'iode N/50.

Pour obtenir ces 100 cc. de solution d'iode N/50, on mesure 50 cc. de solution de bichromate de potasse à l'aide de la fiole jaugée de 50 cc., et on les verse dans la fiole jaugée de 100 cc. ; on lave la fiole de 50 cc. avec de l'eau distillée ; on introduit égale-

ment cette eau de lavage dans la fiole de 100 cc. ; on ajoute 10 cc. d'acide chlorhydrique pur et 5 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième (ces 5 cc. contenant 0gr.3825 d'iode, on est certain d'avoir un excès d'iode) ; la réaction qui se produit dans la fiole de 100 cc. met en liberté exactement 0gr.254 d'iode ; on complète avec l'eau distillée le volume de 100 cc. ; on agite et l'on a alors la solution d'iode N/50 qui doit servir au dosage.

On prend 50 cc. du vin à analyser, qu'on introduit dans le vase d'Erlenmeyer de 250 cc. ; on ajoute 3 cc. de lessive de soude ; après un repos de 15 à 20 minutes à froid, on acidule le mélange avec 10 cc. de solution d'acide sulfurique au cinquième, et l'on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon.

On emplit la burette de Mohr avec la solution d'iode N/50, et l'on fait couler cette solution goutte à goutte dans le vase d'Erlenmeyer jusqu'à apparition d'une coloration bleue.

*Calculs.* — 1 atome d'iode (127 gr.) équivaut à 1/2 molécule (32 gr.) d'acide sulfureux.

1.000 cc. de solution d'iode N/50, qui contiennent  $\frac{127}{50} = 2\text{gr.}54$  d'iode, correspondent à  $\frac{32}{50} = 0\text{gr.}64$  d'acide sulfureux ; 1 cc. de solution d'iode N/50 correspond donc à 0milligr.64 d'acide sulfureux.

Comme on a opéré sur 50 cc., il faudra multiplier le résultat par 20 ; donc, si l'on désigne par  $n$  le nombre de cc. de solution d'iode employés pour se combiner avec l'acide sulfureux, la quantité  $n$  d'acide sulfureux libre et combiné contenu dans le vin sera représenté en milligr. par la formule suivante :

$$x = n \times 0,64 \times 20 = n \times 12,8$$

### **Nouvelle méthode d'essai de l'opium,**

PAR M. P. CARLES.

Lorsqu'on lit dans le Codex de 1908 la description du mode d'essai de l'opium, on constate que la Commission qui l'a rédigé a eu le souci légitime de rendre la pratique de cet essai accessible à tous les praticiens. Cependant, nous estimons que ce but n'a pas été atteint. Il semble, en effet, que les minuties recommandées font de l'opération une affaire de chimiste-spécialiste, quotidiennement adonné aux analyses. On peut en juger par les réflexions suivantes, qui visent aussi bien le matériel recommandé que les détails du mode opératoire.

Tout d'abord, le Codex indique l'usage d'un vase à précipités

à ouverture rodée avec disque couvercle de verre également rodé. Cet appareil est peu usité dans les laboratoires de chimie ; on nous a même affirmé qu'il était presque impossible de se le procurer dans certaines grandes villes de province.

D'ailleurs, du moins en été, il est bien difficile, même avec un vase à couvercle rodé, d'éviter une déperdition d'éther durant le repos de 24 heures que prescrit le Codex. Avec quelques minutes de travail de plus, on peut le remplacer par un flacon à large ouverture, fermé à l'émeri, qu'on peut trouver partout.

Les étuves susceptibles d'être aisément chauffées à 100° ne sont pas communes non plus dans la pharmacie militante. Les quelques rares étuves qu'on y trouve sont plutôt destinées à dessécher les espèces végétales hygroscopiques et autres. Enfin, les exsiccateurs des chimistes sont également très rares chez les praticiens pharmaciens.

Si nous examinons maintenant les manipulations qu'indique le Codex, nous ferons remarquer, tout d'abord, que la présence d'un grand excès d'éther, dès le début du traitement, ne nous paraît pas indispensable ; il suffirait, à notre avis, que le liquide en fût saturé, parce que la morphine est moins soluble dans le dissolvant éthéré.

Le mouillage des filtres jumeaux, suivi aussitôt de leur dessiccation, constitue une perte de temps qu'on peut éviter par un lavage à l'éther alcoolique, surtout quand il s'agit uniquement de favoriser la filtration de l'éther surnageant. La séparation de cet éther d'avec le restant du liquide ne constitue pas une décan-tation aisée.

Dessécher un filtre plein de morphine dans son entonnoir est une opération bien longue ; il n'est pas facile de constater si l'on est arrivé au terme de la dessiccation, et l'on est exposé à des pertes.

En présence de ces diverses difficultés, nous avons pensé que les résultats, d'ailleurs excellents, donnés par la méthode officielle, pouvaient être obtenus avec un outillage et des manipulations plus simples. Nous proposons donc le mode opératoire suivant :

*Nouveau procédé.* — L'opium réduit en poudre est traité par l'eau et la chaux, et le macéré est filtré, le tout selon le Codex ; on prélève de même 52 cc. de filtratum, mais nous les faisons verser dans un récipient quelconque de 100 à 125 cc. (vase à précipité, verre à pied et à bec) ; on ajoute ensuite 8 cc. de solution aqueuse d'acide oxalique saturée à froid depuis la veille ; on

quart d'heure après, on passe sur un petit filtre sans plis de papier Berzélius de 7 centim. de diamètre. Ce qui s'écoule d'abord est trouble; mais, en repassant le liquide sur le filtre, le papier se colmate, et bientôt le liquide reste limpide jusqu'à la fin. En 15 à 20 minutes, tout est séparé; on lave l'oxalate calcaire avec 5 à 6 cc. d'eau distillée toujours à froid. Le liquide privé de chaux est légèrement acide.

On le porte dans une capsule à fond plat et aussi large que possible; un couvercle de boîte de Piétri, une petite cuvette de photographie de 7 centim. sur 10 centim. ou encore une vulgaire soucoupe à bords graissés conviennent bien (1). A l'aide d'une pipette, on verse alors 2cc.8 de solution saturée à froid de carbonate de soude Solvay, faite aussi depuis la veille (2); il est bon de mettre une heure d'intervalle entre chaque cc.; après quoi on abandonne au repos pendant 48 heures; le deuxième jour seulement, on agite modérément le liquide avec une baguette de verre.

Au terme indiqué, on recueille le tout sur deux filtres jumeaux sans plis de 5 centim. de diamètre, et, comme le prescrit le Codex, on lave à l'eau éthérée saturée de morphine, mais on s'arrête lorsque l'eau de lavage ne précipite plus par l'eau de chaux.

On continue en arrosant le précipité mixte d'alcaloïdes goutte à goutte avec une pipette contenant 2 cc. d'alcool à 85°-90°, puis avec le double d'éther alcoolisé (liqueur d'Hoffmann) et enfin avec 15 fois 2 cc. d'éther officinal.

Il n'y a plus qu'à enlever le filtre, à le porter dans une capsule et à le chauffer à 100° au bain-marie jusqu'à poids constant.

En séparant les deux filtres et en se servant de celui qui est libre en guise de tare, on a le poids net de la morphine (3), qui se rapporte ici à 5 gr. d'opium et qui doit être au minimum de 0 gr.50 à 0 gr.55.

En opérant sur la même solution opiacée, nous avons pratiqué plusieurs dosages en suivant, soit le procédé du Codex, soit le procédé que nous proposons; la comparaison des résultats nous a permis de constater que, avec notre procédé, la morphine est

(1) Cette grande surface est nécessaire pour éliminer le gaz carbonique qui retient la morphine en dissolution.

(2) En réalité, il faut la quantité de carbonate de soude nécessaire pour saturer exactement les 8 cc. d'acide oxalique.

(3) Nous nous sommes assuré que la portion soluble alors dans la benzine cristallisable est nulle ou à peu près.

en général un peu plus colorée, mais qu'elle donne avec la soude N/10 des solutions aussi limpides, parfois davantage. Nous reconnaissons toutefois qu'avec la méthode du Codex, les rendements en morphine sont assez régulièrement de 0,50 à 0,75 p.100 supérieurs.

Sauf ce manquant (1), dont la constance permet une correction aisée, nous considérons cette méthode comme assez pratique. Elle a l'avantage de n'exiger qu'un outillage et des manipulations très simples. C'est un point qui la fera accueillir favorablement par la plupart de nos confrères.

### **Dosage de l'allylsénevol dans la farine de moutarde,**

PAR M. D. RAQUET.

Les diverses variétés de graines de moutarde noire produisant des quantités d'essence très différentes, il est important de pouvoir déterminer avec exactitude leur richesse en allylsénevol. Or presque tous les procédés de dosage indiqués donnent des résultats inférieurs au titre réel ; cela tient surtout au mode d'extraction de l'essence, qui consiste en une macération aqueuse, suivie d'une distillation en présence de l'alcool pour entraîner plus facilement l'essence formée. La durée de la macération varie suivant les auteurs : le Syndicat des chimistes de Belgique (2) recommande de distiller immédiatement ; MM. Villiers, Collin et Fayolle (3), ainsi que la Pharmacopée suisse, conseillent une macération d'une heure ; les Pharmacopées germanique et hollandaise prescrivent une digestion de deux heures à 20-25°, tandis que le Codex français préconise une macération de six heures.

Des essais auxquels nous nous sommes livré, il résulte qu'il est impossible de fixer, pour la macération aqueuse, une durée uniforme, convenant à tous les échantillons, parce que la myrosine n'a pas toujours la même activité et que la quantité d'essence formée atteint plus ou moins rapidement son maximum.

Pour nous rendre compte de l'influence de la durée de la macération, nous avons pratiqué différents essais en suivant les prescriptions du Codex, mais en faisant varier le facteur temps ;

(1) Ce manquant sur le Codex nous paraît tenir à la moindre solubilité de la morphine dans le liquide saturé d'éther dont le Codex recommande l'emploi.

(2) *Vade mecum du chimiste*, 1903, p. 225.

(3) VILLIERS, COLLIN et FAYOLLE : *Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires*, 1909.

mettant à profit une intéressante observation de M. Lenormand (1), nous avons, dans nos expériences, continué la distillation jusqu'à obtention d'un volume de 100 cc. Les résultats obtenus, consignés dans le tableau ci-dessous, représentent en cc. la quantité de solution décimormale de nitrate d'argent combinée avec l'essence provenant de 2gr.50 de farine de moutarde :

Durée de la macération aqueuse	Provenance de la graine					
	Bombay	Sicile	Angleterre	Grèce	Merville	Inconnue
Distillation immédiate.	3	4,05	5,70	5,45	3,65	3,60
1 2 heure. . . . .	4	4,60	6,90	5,50	5,25	4,35
1 heure . . . . .	3,8	4,35	6,70	5,55	5,35	5,55
2 heures . . . . .	3,8	4,25	6,45	5,20	5,10	5,30
3 heures . . . . .	3,4	4	5,85	5	4,70	5,05
6 heures . . . . .	2,65	3,75	5,60	4,70	4,10	4,40

On voit que, pour les trois premiers échantillons, nous avons obtenu, après une demi-heure de macération, des chiffres un peu plus forts qu'après une heure, alors que, pour le quatrième, le cinquième et surtout le sixième échantillon, le résultat est nettement supérieur au bout d'une heure.

On remarque, en outre, que la teneur en essence diminue progressivement à partir d'un certain temps.

Cette diminution provenant de l'action de micro-organismes, M. Brioux (2) vient de conseiller de faire la macération en présence d'antiseptiques empêchant l'action destructive de ces micro-organismes sans entraver la production de l'essence, et il utilise le fluorure de sodium.

Nous avons constaté qu'en remplaçant la macération aqueuse par une macération alcoolique, en opérant comme le faisait déjà M. Røser (3) en 1902, on évite la destruction de l'essence formée et qu'on peut, par ce moyen, conserver pendant plus de 24 heures le rendement maximum une fois obtenu. La macération alcoolique permet donc de prolonger sans inconvénient, le cas échéant, la durée de la macération.

Une température de 30 à 35° facilitant l'action du ferment soluble sur le myronate, on peut diminuer de beaucoup la durée de la macération en opérant à cette température.

Voici, en cc. de solution décimormale de nitrate d'argent combinée à l'essence provenant de 2gr.50 de farine, les résultats que nous avons obtenus en faisant une macération alcoolique :

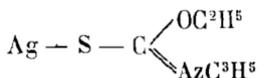
(1) *Répertoire de pharmacie*, 1911, p. 493.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 6.

(3) *Journal de pharmacie et de chimie*, 6<sup>e</sup> série, t. XV, p. 361.

Durée de la macération	Provenance de la graine			
	Sicile	Angleterre	Grèce	Inconnue
1/2 heure à 30-35°.	5	6,90	6	5,50
1/2 heure à froid .	4,45	6,55	5,40	5,55
1 heure . . . . .	4,70	6,80	5,50	5,60
2 heures . . . . .	4,80	7	5,60	5,60
3 heures . . . . .	4,95	7	5,75	5,60
6 heures . . . . .	5	7	6	5,55
24 heures . . . . .	5	6,80	6	5,50

La distillation de l'essence terminée, le Codex français laisse l'huile volatile en contact avec le nitrate d'argent ammoniacal pendant 24 heures. Ce long contact n'est pas indispensable ; on obtient même un résultat légèrement supérieur en chauffant le mélange au bain-marie à 80-85° pendant une heure, comme le conseille M. Brioux (1). En opérant à cette température, on transforme complètement en Ag<sup>2</sup>S la petite quantité de sel d'argent qui s'est formé. Ce sel, qui ne contient qu'un seul atome d'argent pour un de soufre, provient de l'effet du nitrate d'argent sur un corps résultant de l'action de l'alcool sur l'allylsénevol. Il répond, d'après Kuntze (2), à la formule :



Tenant compte de ces faits, nous proposons à la Commission permanente du Codex de modifier ainsi qu'il suit le mode de dosage inscrit actuellement au formulaire officiel :

Dans un ballon de 250 cc. environ, introduisez 5 gr. de poudre de graine de moutarde noire, passée au crible métallique n° 9, avec 100 cc. d'eau et 20 cc. d'alcool à 90° ; bouchez le ballon ; portez-le au bain-marie à 30-35° pendant une heure ou laissez en contact pendant six heures en agitant de temps en temps ; le ballon étant plongé dans un bain de glycérine, distillez et recueillez le liquide dans un ballon jaugé de 100 cc., dans lequel vous aurez préalablement versé 10 cc. d'ammoniaque officinale. Le réfrigérant utilisé pour cette opération doit être en verre et non en métal ; les bouchons et les tubes de caoutchouc ne doivent pas être employés. De plus, la réunion du ballon au réfrigérant doit être réalisée à l'aide de bouchons de liège fin, et, au début de la distillation, on doit avoir soin d'introduire l'extrémité de l'appareil distillatoire assez profondément dans le ballon jaugé.

(1) *Loco citato.*

(2) *Bulletin semestriel de Schimmel* d'avril 1908 et *Bulletin de la Société chimique*, 1909, p. 478.

Lorsque le contenu du ballon a atteint environ 60 cc., ajoutez au liquide distillé 20 cc. de solution décimale de nitrate d'argent; mélangez, puis continuez la distillation jusqu'à obtention du volume de 100 cc.; portez le ballon au bain-marie à 80-85° pendant une heure, après l'avoir bouché avec un bouchon de liège traversé par un tube de verre d'environ un mètre de longueur; après refroidissement, complétez le volume; agitez, puis filtrez sur du papier Berzélius exempt de chlore; prélevez 50 cc. du liquide filtré et versez-les dans un verre à pied renfermant 5 à 6 cc. d'acide azotique officinal et 1 cc. de solution d'alun de fer et d'ammoniaque; à l'aide d'une burette graduée, faites couler dans le mélange une solution décimale de sulfo-cyanate d'ammonium, jusqu'à coloration rouge-orangé faible et persistante du liquide surnageant le précipité blanc.

Soit N le nombre de cc. employés; la différence 10 — N représente le nombre de cc. de solution décimale de nitrate d'argent entré en réaction; en multipliant ce dernier nombre par 0,198, on a la quantité d'allylsénevol que fourniraient 100 gr. de poudre de moutarde.

On ne doit pas obtenir moins de 0,90 p.100 (1).

En suivant ce mode opératoire, nous avons obtenu les teneurs suivantes pour les échantillons dont nous indiquons ci-dessous la provenance :

Moutarde d'Angleterre . . . . .	1,386 p.100 d'allylsénevol	
— de Grèce . . . . .	1,198	—
— de Merville (Nord) . . . . .	1,08	—
— de Sicile. . . . .	0,99	—
— de Bari. . . . .	0,99	—
— de Bombay. . . . .	0,81	—

alors que, par le procédé du Codex français, même en tenant compte de la remarque de M. Lenormand, nous avons obtenu les chiffres suivants :

Moutarde d'Angleterre. . . . .	1,11 p.100 d'allylsénevol	
— de Grèce. . . . .	0,94	—
— de Merville (Nord) . . . . .	0,81	—
— de Sicile. . . . .	0,74	—
— de Bari . . . . .	0,63	—
— de Bombay. . . . .	0,52	—

soit des différences de 20 à 38 p.100.

Les écarts seraient beaucoup plus considérables si l'on s'était contenté de recueillir la quantité de distillatum indiquée par le Codex.

(1) Nous avons supprimé l'addition d'huile avant la distillation, car, lorsqu'on opère sur la poudre de moutarde noire dans les conditions indiquées, il n'y a pas à craindre la production exagérée de mousse.

Nous concluons donc qu'il faut remplacer la macération aqueuse par une macération alcoolique et qu'il est facile, contrairement à ce qu'avancent certains fournisseurs, de trouver des graines de moutarde noire répondant aux exigences du Codex. Il sera bon, en outre, d'élever le chiffre limite à 0,90, la proportion de 0,70 ayant été établie par un procédé utilisant la macération aqueuse.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Analyse des Jus de fruits.** — MM. CROCHETELLE et MILON (*Revue de chimie industrielle* de novembre 1914). — Les méthodes décrites dans les ouvrages ne donnant pas toujours des résultats identiques lorsqu'il s'agit d'analyser des jus de fruits, MM. Crochetelle et Milon ont entrepris des expériences dans le but de remédier à cet inconvénient. Ils se sont d'abord assurés de l'exactitude des pouvoirs rotatoires qu'ils devaient employer dans leurs formules, entre autres de celui du lévulose.

A cet effet, ils ont dissous 16gr.29 de sucre candi blanc dans 100 cc. d'eau distillée; après s'être assurés, par un examen saccharimétrique, que le liquide donnait une déviation de 99,9, ils ont fait l'inversion sur 50 cc. suivant la méthode Clerget (avec 10 p.100 d'HCl pur), et une deuxième lecture a donné — 30°38, qui, convertis en degrés polarimétriques, donnent — 8°1. En supposant que le glucose ait bien pour pouvoir rotatoire 52°5, MM. Crochetelle et Milon ont établi la formule suivante, dans laquelle ils ont compté que les 16gr.29 de saccharose avaient donné 17gr.133 de sucre inverti, par conséquent 8gr.566 de glucose et 8gr.566 de lévulose :

$$\frac{8,566 \times 2 (52,5)}{100} + \frac{8,566 \times 2x}{100} = - 8^{\circ}1.$$

d'où ils ont tiré la valeur de  $x$ , qui est sensiblement 99, en tenant compte de la correction de température.

MM. Crochetelle et Milon ont comparé les résultats de la méthode avec ceux que donnerait la réduction de la liqueur de Fehling, et ils ont trouvé 16gr 14 au lieu de 16gr.29 de sucre pur, ce qui constitue un très faible écart.

Ils ont alors pris du jus de groseille, dans lequel ils n'ont pas trouvé de saccharose; ils en ont pesé quatre fois le poids normal, soit 65gr.2, qu'ils ont introduits dans un ballon de 200 cc., en ayant soin de laisser de la place pour le déféquant (sous-acétate de plomb) et pour le décolorant (noir animal); ils ont constaté

que le pouvoir saccharimétrique du liquide obtenu était de  $-6^{\circ}1$  ; ils ont inversé par la méthode Clerget ; pour cela, ils ont prélevé 50cc. de filtratum, qu'ils ont additionnés de 5 cc. d'HCl ; ils ont chauffé à  $68-70^{\circ}$  pendant 12 à 15 minutes ; un deuxième passage au saccharimètre a donné, après refroidissement,  $-6^{\circ}2$ , et, en appliquant la formule Clerget ( $t = 20^{\circ}$ ), on a :

$$\text{saccharose} = \frac{100 \times 0,10}{144 - 1/2 t} = 0,074$$

Comme on a pris le double poids normal dans 100 cc., il faut diviser par 2, ce qui donne : saccharose = 0gr.037 pour 100 gr. de jus, c'est-à-dire une quantité insignifiante.

Sur le liquide d'inversion, MM. Crochetelle et Milon ont dosé les sucres totaux par la liqueur de Fehling, et ils ont trouvé 9gr.15 pour 100gr. de jus. En considérant le saccharose comme nul et en transformant les degrés saccharimétriques en degrés polarimétriques, qu'ils ont divisés par 2 pour ramener au poids normal dans 100 (c'est-à-dire pour l'exemple  $-6^{\circ}2 = -1,35$ , qui, divisé par 2, donne 0,675), ils ont établi les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \text{glucose } (g) + \text{lévulose } (l) &= 9\text{gr.}15 \\ \frac{2 (52,5 g)}{100} + \left[ - \frac{2 (99 l)}{100} \right] &= 0,675 \end{aligned}$$

De la première équation, on tire  $l = 9,15 - g$  ; remplaçant  $l$  par sa valeur dans la deuxième formule, on a :

$$\frac{105 g}{100} + \left[ - \frac{198 (9,15 - g)}{100} \right] = -0,675$$

en multipliant par 100, on a :

$$105 g + [-198 (9,15 - g)] = -67,5$$

d'où :

$$105 g + 198 g = 1811,70 - 67,5$$

$$303 g = 1744,2 ; \text{ d'où } g = \frac{1744,2}{303} = 5\text{gr.}76$$

$$l = 9,15 - 5,76 = 3\text{gr.}39.$$

Afin de s'assurer que ces poids de sucre étaient bien ceux qui constituaient les 9gr.15 de sucres réducteurs, MM. Crochetelle et Milon ont calculé s'ils donnaient la déviation observée après inversion, et ils ont retrouvé 0,672, chiffre très voisin de 0,675.

La méthode que proposent MM. Crochetelle et Milon consiste donc à prendre 65gr.2 de jus de fruit dans un ballon de 200 cc. ; on les défèque à l'aide du sous-acétate de plomb ; on décolore au noir animal, et l'on filtre ; puis on passe au saccharimètre, qui donne la déviation directe D ; sur 50cc. de filtratum, on pratique

l'inversion Clerget, et l'on cherche la déviation après inversion  $D_i$ .

On prend 10 cc. du liquide primitif, qu'on additionne de sulfate de soude, dans le but de précipiter le plomb, et l'on complète 100 cc. avec l'eau distillée ; on titre avec 10 cc. de liqueur de Fehling, et l'on calcule les sucres réducteurs pour 100 cc. de liqueur primitive ; on obtient ainsi le poids  $R$  des sucres réducteurs.

Le poids du glucose dans 100 cc. de liqueur primitive serait donné par la formule :

$$g = \frac{498 R - 50 D_i}{303}$$
$$l = R - g$$

Il n'y a plus qu'à ramener à 100 de jus de fruits la liqueur primitive renfermant 32gr.6p.100 de ce jus.

On voit que les calculs sont plus simples que ceux indiqués par les auteurs.

---

**Recherche microchimique du phosphore applicable à la médecine légale.** — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1912). — M. Denigès a déjà fait connaître (voir ce *Recueil*, 1909, p. 49), le moyen d'identifier par des réactions microchimiques l'arsenic amené à l'état d'acide arsénique. Les réactifs qu'il a employés à cet effet étaient soit une solution de nitrate d'argent à 3 p. 100 rendue ammoniacale par addition du cinquième de son volume d'ammoniaque 7 à 8 fois normale ou rendue acétique par addition du dixième de son volume d'acide acétique cristallisable, soit une mixture magnésienne (préparée avec 166 gr. de sel ammoniac, 83 gr. de sulfate de magnésie ou 120 gr. de chlorure de magnésium, 260 cc. d'ammoniaque à 22° Baumé et une quantité d'eau suffisante pour obtenir 1 litre de liquide), soit enfin une solution de nitrate mercurieux obtenue en triturant 10 gr. de ce sel dans un mélange de 10 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1,39$ ) et de 100 cc. d'eau distillée.

Le phosphore, amené à l'état d'acide phosphorique ou de phosphate, peut également être identifié par les mêmes réactifs, même à des doses extrêmement minimes. On opère sur le résidu que laisse sur une lame porte-objet, après dessiccation, une gouttelette de solution phosphorique. Cette gouttelette ne doit pas s'étaler sur un diamètre dépassant 5 millimètres, ni contenir plus d'un centième de milligr. de phosphore compté à l'état métalloïdique.

On évapore doucement cette solution phosphorique en passant la lame de verre au-dessus d'une petite flamme, en ayant soin de ne chauffer que la zone annulaire extérieure de la gouttelette;

lorsque celle-ci est réduite au tiers de son volume, on cesse de chauffer, et la dessiccation s'achève seule ; après refroidissement, on dépose, au centre du résidu, à l'aide d'un agitateur de verre, une gouttelette aussi petite que possible de l'un ou l'autre des trois réactifs ci-dessus énumérés ; cette gouttelette de réactif s'étale sans atteindre tout à fait les bords du résidu et présente un ménisque aplati ; après un contact de 3 minutes au moins (temps nécessaire pour que cesse la sursaturation), on examine la préparation au microscope, sans la recouvrir d'une lamelle, à un grossissement de 30 à 50 diamètres, puis à un grossissement de 100 à 150 diamètres, en explorant d'abord la zone de contact des bords du réactif et du résidu desséché.

Avec le nitrate d'argent ammoniacal, on obtient des cristaux jaunes du système rhombique, avec toutes les variétés de formes dérivées ou hémédriques (hexaèdres ou lamelles hexagonales, rhomboèdres, tétraèdres, dodécaèdres) ; ces cristaux se conservent très bien après dessiccation complète et spontanée de la préparation et peuvent être examinés dans cet état, soit tels quels, soit après addition d'une gouttelette d'eau.

Avec la mixture magnésienne, il se produit des cristallites arborescents, en feuilles de fougère ; quelquefois il se forme des pyramides quadrangulaires tronquées.

Avec le nitrate mercurieux, on observe presque exclusivement, sur les bords de la préparation, des prismes incolores groupés soit parallèlement, soit autour d'un centre, en rosaces, gerbes ou pinceaux.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Sur la précipitation du zinc, du manganèse, du cobalt, du cuivre et du cadmium en solution ammoniacale.** — (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, n° 9, p. 427, d'après *Chem. Zeit.*, 1914, p. 4177 et 4193). — Si l'on précipite les métaux en question des solutions de leurs sels complexes ammoniacaux, cette précipitation est quantitative en présence du carbonate de sodium à l'ébullition poussée jusqu'à expulsion complète de l'ammoniaque. Cette méthode convient très bien lorsqu'il s'agit de séparer les métaux de l'acide sulfurique, car, dans les autres procédés, le sulfate de baryum entraîne facilement des métaux et particulièrement le zinc ; avec le procédé faisant l'objet de cette note, la précipitation de  $\text{SO}^{\circ}\text{H}^2$  s'opère après leur séparation.

L'auteur a vérifié quantitativement l'exactitude de sa méthode pour le zinc et qualitativement pour les autres métaux. Les

résultats sont satisfaisants pour  $\text{SO}^+\text{H}^2$ , mais toujours trop élevés pour le zinc, parce que le précipité de carbonate de zinc entraîne du carbonate de soude. On peut y remédier en remplaçant ce dernier par le carbonate de triméthylphénylammonium, qui est entraîné aussi dans le précipité de zinc, mais qui est chassé à la calcination. La précipitation de  $\text{SO}^+\text{H}^2$  dans le filtratum doit s'effectuer en ajoutant goutte à goutte le chlorure de baryum, car autrement de grandes quantités de celui-ci sont retenues par le sulfate de baryum.

Pour préparer le réactif, il faut partir de l'iodure de méthyle et le transformer par le carbonate d'argent en solution aqueuse en carbonate de triméthylphénylammonium.

E. S.

---

**Méthode rapide pour le dosage du zinc.** — M. H. HASSREIDTER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2471). — Sous ce titre, nous avons fait connaître une méthode proposée par Voigt (voir ce Recueil, 1912, p. 62). D'après Hassreidter, si l'on fait passer dans une fiole jaugée, *sans filtrer*, le produit de l'attaque de la matière analysée par les acides, on peut avoir une erreur notable toutes les fois qu'il s'est formé de la silice gélatineuse ; il a montré avec Prost que la silice hydratée gélatineuse, en présence du zinc et de l'ammoniaque, peut reformer du silicate de zinc, qui naturellement ne se retrouve pas dans le filtratum. La silice, amenée sous la forme insoluble par évaporation, doit, dans tous les cas, être filtrée ; par conséquent, le mode opératoire préconisé par Voigt doit être évité dans les analyses des blends siliceuses grillées, des calamines siliceuses ou des scories. L'auteur renvoie à l'ouvrage de Classen (*Méthodes choisies*, t. I).

E. S.

---

**Méthode rapide de dosage du zinc.** — M. K. VOIGT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 205). — L'auteur répond aux objections faites par Hassreidter (1) au mode opératoire préconisé par lui (2), objections fondées sur ce que l'addition d'ammoniaque à la liqueur acide en présence de la silice précipitée serait susceptible de refaire passer du zinc à l'état insoluble. Voigt réfute ces objections, car il a appliqué sa méthode à des scories contenant seulement des traces de zinc pour des teneurs de silice soluble atteignant 30 à 40 p.100 ; les contrôles effectués par la méthode normale ont toujours confirmé l'exactitude des résultats du procédé rapide ; cependant on était dans les conditions les plus favorables à la vérification de la cause d'erreur signalée par Hassreidter.

(1) Voir l'article précédent.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 62.

Celui-ci n'a d'ailleurs donné qu'une argumentation théorique. La cause de la dissolution complète du zinc doit tenir, d'après Voigt, à ce que, dans les conditions qu'il a indiquées pour sa méthode, on est en présence d'un grand excès d'ammoniaque et que l'on fait bouillir; lorsqu'on prépare la liqueur à titrer par le procédé Schaffer, ces conditions favorables ne sont pas réalisées.

E. S.

---

**Dosage électrolytique du plomb.** — M. J. G. FAIRCHILD (*Journ. Ind. Eug. Chem.*, 1911, p. 902, d'après *Journ. of Soc. chem. Ind.*, 1912, p. 48). — Dans la séparation du plomb à l'état de peroxyde, l'auteur a trouvé que, pour obtenir de bons dépôts, les deux conditions essentielles consistent à opérer sur des solutions chaudes (50 à 60°) et à recourir à un faible ampérage initial. On emploie un électrolyte d'un volume de 200 cc., contenant 30 cc. d' $AzO^3H$  concentré et environ 0 gr. 4 de plomb.

La solution est chauffée à 50-60° dans un bécber de 250 cc. et électrolysée d'abord avec un courant de 0.25 ampère.

Au bout d'une heure et demie, on augmente le courant jusqu'à 0,5 ampère pendant une demi-heure. L'électrolyse doit alors être terminée. L'anode sera calcinée avant usage. Pour les scories plombeuses, le plomb est précipité d'abord sous forme de sulfate, qu'on dissout ensuite dans l'acétate d'ammonium chaud; on ajoute ensuite  $AzO^3H$  à la solution.

Lorsqu'il y a un grand excès de cuivre, on ajoute seulement 20 cc. d' $AzO^3H$ .

P. T.

---

**Sur la méthode de V. Lorenz pour le dosage de l'acide phosphorique.** — MM. H. NEUBAUER et F. LÜCKER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 161). — Nous avons déjà indiqué sommairement (1) en quoi consiste cette méthode. Elle a été l'objet d'études de divers côtés, et les conclusions des auteurs lui sont très favorables. Neubauer et F. Lücker l'ont étudié spécialement au point de vue pratique en vue de la rendre applicable sans restriction et économique pour les analyses courantes, particulièrement pour les stations agronomiques ayant de nombreux dosages à effectuer. Nous résumerons le mode opératoire qu'ils recommandent.

**RÉACTIFS.** — 1° *Solution sulfomolybdique.* — Dans un récipient portant une jauge à 10 litres, on arrose 500 gr. de sulfate d'ammoniaque avec 4.500 cc. d' $AzO^3H$  ( $D = 1,4$ ) et l'on agite; la dissolution complète n'est pas nécessaire; d'autre part, on dissout

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 236.

1.500 gr. de molybdate d'ammonium dans 4 litres d'eau chaude. Après refroidissement, on verse cette solution en mince filet dans le mélange d' $AzO^3H$  et de sulfate d'ammoniaque; on laisse refroidir; on complète les 10 litres; on mélange, on filtre et l'on conserve le réactif en flacons en verre brun, bouchés à l'émeri et placés dans un endroit obscur et frais.

2° *Acide nitrique*. — (D = 1,20).

3° *Acide sulfonitrique*. — 30 cc. de  $SO^4H^2$  (D = 1,84) pour un litre d' $AzO^3H$  (D = 1,20).

4° *Solution aqueuse à 2 p.100 de nitrate d'ammonium pur*.

Si cette solution n'est pas déjà faiblement acide par elle-même, il faut y ajouter quelques gouttes d' $AzO^3H$  pur par litre.

5° *Acétone*. — On emploie l'acétone pure du commerce; on doit la conserver dans des flacons en verre brun. Le produit chimiquement pur a pour point d'ébullition  $56^{\circ}3$  et pour densité 0,7920 à  $20^{\circ}$ . Pour les dosages en question, l'acétone doit donner une solution limpide lorsqu'on la mélange avec son volume d'eau; elle doit être neutre, ne contenir ni aldéhyde, ni produits bouillant au-dessus de  $60^{\circ}$ . Pour s'assurer de l'absence d'aldéhyde, on en chauffe 10 cc. avec 5 cc. de solution d'argent ammoniacale pendant 15 minutes au bain de vapeur; le liquide ne doit pas se colorer en brun.

**PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE PHOSPHATE.** — La solution du produit à analyser est préparée comme d'habitude; par exemple: pour les *scories*, 5 gr. sont dissous dans l'acide citrique à 2 p.100 et amenés au volume de 500 cc.; pour  $P^2O^5$  total, 10 gr. d'engrais sont attaqués par 50 cc. de  $SO^4H^2$  et amenés au volume de 500 cc.; pour  $P^2O^5$  soluble eau, 20 gr. de superphosphate sont dissous dans l'eau et amenés au volume de 1 litre.

**DOSAGE.** — On prend une portion de solution filtrée correspondant à 0 gr. 1 ou 0 gr. 2 de substance. Les auteurs recommandent, pour les analyses en séries, de prendre des volumes permettant d'avoir directement le titre en acide phosphorique en pesant le précipité, le coefficient pour passer de celui-ci à  $P^2O^5$  étant 0,03295. Les pipettes employées à ces jaugeages doivent être exactes à 0 cc. 01 près. La prise d'essai est placée dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cc et complétée à 50 cc.; si la dissolution de l'engrais s'est faite sans  $SO^4H^2$ , on se sert, pour compléter, de l'acide sulfonitrique mentionné ci-dessus; dans le cas contraire, on emploie  $AzO^3H$  dilué au tiers; on chauffe ces 50 cc. de liquide au-dessus d'une toile métallique, sans mettre d'agitateur dans la fiole, jusqu'à apparition des premières bulles; on éloigne alors du feu; on agite pendant quelques minutes pour que les parois de la fiole ne soient pas surchauffées; on verse aussitôt 50 cc. de la solution sulfomolybdique; on couvre, et on laisse au repos. Dès que la plus grande partie du précipité s'est déposée (environ

5 minutes), on agite vigoureusement pendant une demi-minute ; après 2 à 18 heures (12 à 18 heures s'il y a moins de 3 milligr. de  $P^{2}O^{5}$ ), on filtre au creuset de Gooch à l'aide d'une trompe ; après décantation du liquide, on lave quatre fois avec une solution à 2 p. 100 de nitrate d'ammonium, en détachant le précipité des parois avec un caoutchouc ; on remplit alors le creuset une fois entièrement et une fois à moitié avec de l'acétone, en laissant entre les deux additions le précipité s'essorer ; on porte le creuset dans un milieu où la pression atmosphérique est réduite à 150 millim. ; au bout d'une demi-heure, on pèse ou bien l'on place, en attendant la pesée, sous un exsiccateur garni d'un mélange à parties égales d'eau et de  $SO^{2}H^{2}$  concentré.

Les auteurs donnent des détails sur la façon dont le creuset doit être préparé ; on n'y emploie pas d'amiante, mais une rondelle de papier à filtrer pas trop épais, coupée de telle sorte qu'elle ne touche pas les parois du creuset, mais qu'elle couvre suffisamment le fond perforé ; avant de filtrer l'essai, on passe un peu d'eau. Il est encore plus commode d'employer les creusets de Neubauer avec filtre en mousse de platine, dont le poids reste invariable pour 10 filtrations au moins. Lorsque la filtration se ralentit, on régénère le filtre en le portant au rouge faible ou en y fondant un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude.

Le précipité, séché dans le vide, reprend très vite de l'humidité.

Pour régénérer facilement l'acétone, on la recueille à part dans des flacons en verre brun contenant du carbonate de potassium. De temps en temps, on sépare l'acétone de la couche aqueuse pour la redistiller ; pour les dosages de  $P^{2}O^{5}$ , on ne se sert que des portions distillant entre 55 et 60°.

E. S.

### **Méthode iodométrique pour le dosage de petites quantités de sélénium dans le soufre et les pyrites.**

— MM. P. KLASON et H. MELLQUIST (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 514). — Le principe de la méthode consiste à transformer le sélénium en acide sélénieux ; celui-ci est dissous dans une fiole bouchée à l'émeri, à l'aide d'une quantité d'eau qui varie de 100 à 300 cc. suivant le volume de solution ; on ajoute 2 à 10 gouttes d'HCl ( $D = 1,19$ ) exempt de chlore ; après avoir chauffé au bain-marie et expulsé l'air du flacon au moyen d'un courant d'acide carbonique, on ajoute 2 à 5 gr. d'iodure de potassium exempt d'iodate ; on bouche, et l'on agite jusqu'à dissolution de l'iodure ; après refroidissement, on laisse reposer pendant une heure à l'obscurité ; l'iode mis en liberté est titré en présence de l'empois d'amidon à l'aide d'une solution N/100 d'hyposulfite de sodium ; la réaction entre l'acide sélénieux et l'iodure s'écrit :



Les auteurs ont cherché de quelle façon se comporte l'acide sélénique ; ils ont trouvé que, dans les conditions indiquées, cet acide n'est pas réduit par l'acide iodhydrique.

Ils ont aussi comparé leur méthode à celle de Norris et Faye (1) ; cette dernière donnerait des résultats un peu plus faibles, et l'erreur paraît augmenter avec l'importance des quantités de sélénium à doser.

*Transformation du sélénium en acide sélénieux.* — Le procédé qui consiste à dissoudre le sélénium dans HCl additionné de quelques gouttes d'AzO<sup>3</sup>H donne facilement lieu, malgré les précautions prises, à des pertes sensibles d'acide sélénieux lorsqu'on chasse le chlore.

De plus, comme la réaction à l'iode exige une solution peu acide, les auteurs ont adopté la transformation par voie sèche, en chauffant dans l'oxygène.

On opère dans un tube peu fusible de 28 centim. de long et de 10 millim. de diamètre intérieur, terminé à une extrémité par un tube plus petit, par lequel on introduit l'oxygène. Du côté rétréci, on place un cône en platine perforé, puis un tampon d'amiante ; l'autre extrémité est également bouchée par un tampon d'amiante. Dans tous les cas, l'amiante et le tube doivent être secs. Le sélénium, séparé comme on le verra dans la suite, est recueilli dans le tube qui sert de filtre, le tampon de la sortie étant enlevé ; on sèche, et l'on chauffe avec une petite flamme en faisant passer lentement un courant d'oxygène ; le sélénium est transformé en acide sélénieux, qui se condense plus loin dans le tube. Pour que cet acide soit absolument exempt de sélénium libre, on déplace lentement, au moyen de la flamme, le produit sublimé vers le tampon de sortie ; après refroidissement, on renverse le sens du courant d'oxygène, et l'on renvoie l'acide sélénieux vers l'autre extrémité jusqu'à ce qu'il soit absolument blanc. Si le sélénium est mélangé à du soufre, il faut faire voyager le produit sublimé plusieurs fois entre les deux tampons avant de l'avoir blanc, car le sélénium ne s'oxyde pas tant que tout SO<sup>2</sup> n'est pas déplacé. L'acide sélénieux obtenu est dissous dans l'eau et titré par le procédé iodométrique indiqué ci-dessus. Le telure n'apporte pas de perturbations dans le dosage.

*Dosage du sélénium dans le soufre.* — Un tube à combustion de 1 mètre de longueur et de 20 millim. de diamètre est fermé à une extrémité par un tampon épais d'amiante débourrée, qu'on sèche, puis qu'on calcine dans le tube. Une nacelle contenant 10 à 15 gr. de soufre est introduite dans le tube, et le soufre est brûlé dans un courant d'oxygène ; pendant cette combustion, on peut observer la sublimation du sélénium sous forme d'un anneau rouge, aussitôt après la flamme bleue du soufre. Il n'est

(1) *American chem. Journ.*, 1896, p. 703..

pas utile de chercher à recueillir du sélénium dans le gaz qui sort du tube après avoir traversé l'amiante, celle-ci retenant la totalité du sélénium. On chauffe la nacelle pour être certain de déplacer totalement le sélénium, puis on la retire du tube. Celui-ci et le tampon d'amiante sont lavés avec une solution concentrée chaude de cyanure de potassium. Dans la liqueur ainsi obtenue, on précipite le sélénium à l'aide d'HCl en faisant passer un courant de  $\text{SO}_2$ , en vue de réduire ce qui peut s'être formé d'acide sélénieux. En présence d'une quantité assez importante de sels, le sélénium se précipite lentement; il faut maintenir la solution à chaud et concentrer jusqu'à ce que les sels commencent à cristalliser. Le précipité qui contient un peu de soufre est sublimé comme il est dit précédemment, afin d'obtenir l'acide sélénieux, qu'on titre. Les quantités de sélénium contenues dans les soufres commerciaux sont généralement très faibles, et il faut brûler 80 à 200 gr. du produit pour recueillir une quantité dosable de sélénium. Les auteurs ont analysé des soufres du Japon et de Sicile et trouvé dans les premiers de *1 gr. 1 à 20 gr. 2 de Se à la tonne*; dans le second *0 gr. 9*. L'avantage du procédé est de pouvoir opérer sur une grosse prise d'essai. On peut doser également de cette manière l'arsenic contenu dans le soufre; pendant la combustion, l'acide arsénieux se dégage et se dépose sous forme de poudre blanche dans le tube, où il est entraîné avec les gaz et retenu par le filtre d'amiante. Au traitement au cyanure, l'acide arsénieux est dissous; c'est pour cette raison qu'on ne peut pas précipiter le sélénium par le chlorure stanneux, car l'arsenic serait entraîné partiellement avec le sélénium.

*Dosage du sélénium dans les pyrites.* — 20 à 30 gr. de pyrite finement pulvérisée sont dissous dans HCl concentré ( $D = 1,19$ ) en ajoutant du chlorate de potasse. Certaines pyrites ne se dissolvent pas facilement; il est cependant préférable d'éviter l'évaporation que nécessiterait l'attaque à l'eau régale. Après dissolution, on filtre la gangue et l'on ajoute du zinc en morceaux jusqu'à ce que tout le chlorure ferrique soit réduit. L'acide sélénieux est aussi partiellement réduit. Après avoir acidifié à nouveau par HCl et porté à l'ébullition, on termine la réduction par le chlorure stanneux; après dépôt du précipité, on le recueille sur un filtre d'amiante. Pour séparer l'arsenic, on redissout dans le cyanure de potassium et l'on reprécipite le sélénium par HCl. Le métal ainsi purifié est traité comme précédemment pour arriver à l'acide sélénieux et au titrage iodométrique.

On a trouvé dans une pyrite 90 gr. de sélénium par tonne.

On a essayé sans succès de déplacer le sélénium de la pyrite en le brûlant comme le soufre, mais on a constaté que, suivant les conditions du grillage, une partie du sélénium reste dans les cendres.

E. S.

**Analyse du ferro-zircone.** — MM. L. WEISS et TRAUTMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 303). — Les auteurs contestent l'exactitude du procédé analytique qui a été indiqué par Wunder et Jeanneret (1) et qui est en opposition directe avec celui qui a été indiqué par Trautmann (2).

Lorsqu'on fond de la zircone avec du carbonate de soude et qu'on épuise par l'eau, il reste un mélange de zircone non modifiée et de zirconiade de sodium ; ce dernier est facilement dissous par HCl au demi ; la quantité de zirconiade formé est en relation avec le degré de finesse de la zircone, la durée de la fusion et la température à laquelle elle a lieu : après 10 à 15 minutes de fusion au brûleur Téclu, 12 à 14 p.100 de la zircone sont amenés sous forme soluble, et, en répétant l'opération, on peut à chaque fois en solubiliser 8 à 10 p.100 ; après six opérations, il ne reste plus que 50 p.100 de zircone dans le résidu ; si l'on ajoute à la fusion du salpêtre, on peut dissoudre jusque 60 à 70 p.100, et, si l'on emploie l'eau régale comme dissolvant, il ne reste plus que 1 à 2 p.100 de zircone insoluble. En fondant avec du peroxyde de sodium et un peu de carbonate de soude, on arrive facilement à rendre toute la zircone soluble dans HCl. S'il y a de l'oxyde de fer en présence, la zircone est encore plus facilement attaquée. On en fait la preuve en essayant la solution à l'hyposulfite ou mieux au phosphate de sodium. Par conséquent, le procédé de Wunder et Jeanneret donne des chiffres trop faibles pour le zirconium ; en ce qui concerne le fer, les chiffres sont trop élevés, et la différence en plus correspond à peu près à la quantité perdue sur le zirconium :  $ZrO^2 \times 0,736 = Zr$ ,  $Fe^2O^3 \times 0,7 = Fe$ .

Relativement à la séparation de la silice et de l'alumine d'avec la zircone et le fer, les résultats sont également faussés, quoique dans une mesure moindre, car une fraction notable de la silice et de l'alumine reste dans le résidu insoluble à l'eau. Il se forme vraisemblablement à la fusion des combinaisons de silicium et de zirconium contenant du sodium. Même en employant un excès de carbonate alcalin, la silice ne se solubilise pas en totalité. Il en est de même pour l'alumine ; une partie peut rester avec la zircone, même après le traitement par HCl.

Tous ces faits ont été déjà signalés par d'autres auteurs.

E. S.

#### **Dosage de l'oxyde de fer en présence de l'alumine.**

M. KRIEGER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 430, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1054). — On fait bouillir le mélange des oxydes calcinés avec  $SO^2H^2$  étendu de son volume d'eau ; tout l'oxyde de fer est dissous ; on dilue avec un volume d'eau égal ; on réduit avec le zinc ; et l'on dose le fer par titrage. E. S.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 102.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 232.

**Dosage du phosphore dans le fer et la fonte sans séparation du silicium** (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 1201, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 429). — L'auteur décrit d'abord une modification de la méthode de Ledebur. Au lieu de deux évaporations, la première avec  $AzO^3H$ , la seconde avec  $HCl$ , il suffit d'une seule avec un mélange de 10 cc. d' $AzO^3H$  ( $D = 1,2$ ) et de 15 cc. d' $HCl$  concentré pour 2 gr. de fer ; on obtient ainsi une solution filtrant bien et contenant tout le phosphore à l'état de  $PO^3H^2$ . On peut éviter l'opération longue et coûteuse de la séparation de la silice en opérant comme suit : 4 gr. de fer ou de fonte sont dissous dans 60 cc. d' $AzO^3H$  ( $D = 1,2$ ), dilués, filtrés et jaugés à 100 cc. Pendant la dissolution, il faut éviter la présence de la moindre quantité d' $HCl$ , afin de n'être pas exposé à voir se produire la gélatinisation de la silice ; pour la même raison, il est également nuisible d'évaporer à moins de 30 cc. ; on prend 25 cc. du filtratum pour le dosage du phosphore, 50 cc. pour celui du manganèse, le reste pour la détermination colorimétrique du carbone, méthode Eggertz. Pour l'oxydation de l'acide phosphoreux en acide phosphorique, les 25 cc. de solution sont portés à l'ébullition pendant 2 minutes avec 2 cc. de permanganate de potassium à 40 gr. par litre ; le permanganate en excès est détruit en jetant du peroxyde de sodium dans la liqueur, que l'on refroidit. On peut, s'il est nécessaire, ajouter au plus 1 cc. d' $AzO^3H$  concentré. On fait bouillir ; on ajoute un volume égal de solution de molybdate d'ammonium, et l'on obtient, à la température convenable ( $40^{\circ}$ ), la précipitation quantitative du phosphore. La durée de l'opération jusqu'à la précipitation est à peine de 45 minutes. Les résultats sont satisfaisants.

E. S.

**Dosage du nickel dans les alliages.** — MM. S. W. PARR et J. M. LINDGREEN (*Trans. amer. brass. Founder's Assoc.*, 1911, p. 120). — Etudiant la méthode à la diphénylglyoxime, les auteurs ont constaté que le nickel peut être précipité en présence du fer, de l'aluminium et du brome, à condition que la solution contienne une quantité suffisante d'acide tartrique, destiné à empêcher la précipitation de ces métaux par  $AzH^3$ .

Dans une série de déterminations faites sur des aciers à 1 p. 100 de nickel, les résultats obtenus par précipitation directe furent les mêmes que ceux obtenus par précipitation dans la solution privée de fer.

Après précipitation du nickel par la diméthylglyoxime, ce métal peut être dosé volumétriquement en dissolvant le précipité dans un excès de  $SO^4H^2$  titré, puis titrant en retour avec de la potasse caustique titrée, le point final étant décelé par la faible coloration jaunâtre que prend la liqueur.

L'acide est titré à l'aide de nickel pur, précipité par la diméthylglyoxime.

P. T.

**Dosage du cuivre dans le sulfate de cuivre.** — M. ALDO BOLIS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 426, d'après *Gazetta chim. Ital.*, 1911, p. 374). — 2 gr. de sulfate de cuivre sont dissous à l'ébullition dans 5 cc. d'eau ; la solution est filtrée et le filtre est lavé jusqu'à ce que le filtratum atteigne un volume de 25 cc. S'il est nécessaire d'employer plus d'eau, on reconcentre à ce volume. La solution limpide est additionnée de 12 gouttes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué (5 cc.  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et 95 cc. d'eau), puis de 10 cc. d'une solution d'hyposulfite de soude à 40 p.100, et l'on chauffe au bain-marie en pleine ébullition. Après quelques minutes, la liqueur devient trouble ; il se forme un hydrure de cuivre, qui est rapidement décomposé avec dégagement d'hydrogène. Cette décomposition a lieu en 20 minutes ; le cuivre spongieux se rassemble au fond du bécher, et la liqueur surnageante se clarifie. On ajoute une solution à 10 p.100 de carbonate de soude anhydre jusqu'à cessation de dégagement d'acide carbonique, et l'on filtre. Le cuivre réuni sur le filtre est lavé, chauffé dans un courant d'hydrogène et pesé.

Cette méthode donne de bons résultats et est particulièrement recommandable pour les laboratoires qui ne sont pas outillés pour l'électrolyse.

E. S.

**Réaction quantitative de petites quantités de potassium.** — MM. MITSCHERLICH, CELICHOWSKI et FISCHER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 426, d'après *Versuchsstationen*, 1912, p. 139). — Les auteurs ont établi cette réaction pour pouvoir doser les petites quantités de potasse qu'on peut extraire des terres par l'eau chargée de  $\text{CO}^2$ . Elle est basée sur la séparation du potassium à l'état de nitrite de potassium et de cobalt,  $\text{K}^2\text{NaCO}[\text{AzO}^2]^6, \text{H}^2\text{O}$ , et le nitrite est titré par le permanganate de potassium. La méthode serait d'une application quantitative générale.

E. S.

**Dosage rapide de l'oxyde de fer dans le ciment.** — M. A. GOLUBINZEFF (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 643, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 961). — 2 gr. de ciment sont humectés dans une fiole d'Erlenmeyer avec 10 cc. d'eau ; après dix minutes de repos, on ajoute 75 cc. d'eau et, lentement, 100 cc. d' $\text{HCl}$  N/10 ; on agite ; la partie insoluble est dissoute par ébullition ; on réduit par  $\text{SO}^2$  ou  $\text{H}^2\text{S}$ , et l'on chasse le réducteur à l'ébullition par un courant de  $\text{CO}^2$  ; on refroidit à l'abri de l'air ; on ajoute 8 à 10 cc. de sulfate de manganèse, et l'on titre par le permanganate de potassium N/10.

E. S.

**Méthode simplifiée pour l'ajustage des liqueurs acides titrés.** — M. Fr. KLINKERFREES (*Zeits. f. angew., Chemie*, 1912, p. 426, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1.074). — Ce procédé est basé sur le fait connu que, dans un dosage d'azote par la méthode Kjeldahl, on peut retenir la totalité de l'ammoniaque distillée, même si la quantité d'acide est insuffisante, lorsque la distillation a lieu avec réfrigération.

On prépare une solution d'acide à concentration supérieure à celle qu'on désire établir, et l'on en emploie une quantité insuffisante pour recueillir l'ammoniaque déplacée d'un poids connu de sulfate chimiquement pur. On titre ensuite avec le même acide la portion d'ammoniaque non neutralisée, et, d'après la quantité totale d'acide saturé, on peut facilement établir le titre de la solution essayée.

E. S.

**Dosage de l'azote nitreux et nitrique dans les eaux de drainage et de pluie.** — M. A. HUIZINGA (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 273). — Généralement les liquides analysés sont concentrés au bain-marie en présence de la magnésie, et le résidu est traité suivant la méthode Schkessing. D'après les essais faits par l'auteur, les résultats ainsi obtenus ne sont pas toujours exacts; il y a même toujours une erreur lorsque l'eau analysée contient des nitrites.

Il faut concentrer en présence de la potasse caustique. Afin d'éviter d'avoir à absorber l'acide carbonique par la soude dans le gaz résultant de la décomposition par le sel ferreux, on détruit préalablement les carbonates par évaporation en présence de l'acide acétique.

Le nitrate peut (après oxydation des matières organiques) être oxydé en solution acide par ébullition avec du permanganate de potassium.

Les résultats obtenus après ces modifications ne peuvent pas différer de plus de 0 milligr. 1 d'azote d'avec les quantités existant réellement; cette approximation est suffisante pour les études agronomiques.

E. S.

**Modification à la réaction du cobalt pour la recherche de traces d'eau oxygénée.** — M. M. LEUCHTER (*Zeits. f. angew. Chem.*, 1912, p. 426, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1111). — Le réactif est constitué par un mélange à parties égales d'une solution à 1 p.100 de chlorure de cobalt et d'une solution de 1 gr.6 de borax dans 20 parties de glycérine et 100 parties d'eau. Si l'on verse sur le réactif une couche d'une solution contenant de l'eau oxygénée, il se produit, à la surface de contact des deux liquides, une zone brune et même noir-brun foncé. La coloration se produit encore avec 1 cc. d'une solution

à 0,03 p.100 d'H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>. Les perborates donnent la réaction immédiatement; les persulfates seulement après chauffage et addition de lessive de soude.

E. S.

---

**Combinaisons de l'ammoniaque avec l'eau.** — MM. A. SCHMITZ et S. POSTMA (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1911, p. 250). — On n'est pas encore fixé sur le point de savoir ce qui se produit lorsqu'on met en contact l'ammoniaque avec l'eau. D'après l'auteur, il se formerait les combinaisons AzH<sup>4</sup>OH et (AzH<sup>4</sup>)<sub>2</sub>O, qui, fortement refroidies, peuvent se déposer. Le point de fusion de la première combinaison est d'environ — 77°, celle de la seconde d'environ — 78°.

A. B.

---

**Le bromure d'aluminium comme dissolvant.** — MM. ISBEKOW et PLANTIKOW (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1911, p. 328). — Le bromure d'aluminium constitue un bon dissolvant des sels minéraux et de quelques combinaisons organiques. Sauf quelques exceptions (SnBr<sup>4</sup>, AsBr<sup>3</sup>), les solutions de ces sels se comportent comme bonnes conductrices du courant électrique.

A. B.

---

**Dosage de l'acide oxalique dans les aiguilles de conifères.** — M. J. OTTO (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 297). — Les organes sont séchés pendant 24 heures à 90-100° et réduits en poudre; celle-ci est encore desséchée à 100° jusqu'à poids constant; 3 à 4 gr. de poudre sèche sont chauffés avec 150 cc. d'HCl à 1 p.100 au bain-marie bouillant, pendant une demi-heure; on filtre, et on lave trois fois à l'eau chaude; on a constaté qu'on obtient, par cette extraction, les mêmes résultats qu'en épuisant pendant 24 heures à 30° comme l'indique Dragendorff. Le filtratum, généralement un peu trouble, est porté à l'ébullition pour coaguler les substances colloïdales et réduit à 200 ou 250 cc.; après acidification à l'aide de l'acide acétique N/2, la liqueur est additionnée, à l'ébullition, d'un excès de solution d'acétate de calcium à 10 p.100; on laisse reposer pendant 4 heures au moins à chaud; on filtre et on lave jusqu'à cessation de réaction de la chaux. L'oxalate de calcium est souillé de traces de fer et de manganèse; le filtre est calciné avec précaution, et le résidu est redissous dans le creuset avec de l'eau et quelques gouttes d'HCl concentré; on sépare Fe et Mn par précipitation à l'aide de l'ammoniaque, après oxydation par le brome, et l'on reprécipite la chaux par l'oxalate; on détermine l'acide oxalique par titrage au permanganate de potassium.

E. S.

**Poids spécifique de la glycérine.** — M. A. KAILAU (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 84). — L'auteur a fait des déterminations très précises sur une glycérine purifiée : à  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$

le poids spécifique dans le vide serait de 1,26413.

La relation entre le poids spécifique et la température dans les limites de 14° à 20° est donnée par la formule suivante :

$$d \frac{t^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,26413 + (15 - t) 0,000632.$$

E. S.

**Dosage de l'arsenic.** — M. W. NEY (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 157, d'après *Pharm. Zeit.*, t. 56, p. 615). — L'auteur recommande le procédé suivant pour les expertises légales : la substance à essayer est additionnée de 100 cc. d'HCl (D = 1,19) ; 2 gr. de bromure de potassium et 4 à 5 gr. de sulfate d'hydrazine ; on distille en refroidissant fortement les vapeurs, jusqu'à ce que le contenu du ballon soit en consistance sirupeuse. Le trichlorure d'arsenic distillé est titré à l'iode après addition de bicarbonate de soude.

E. S.

**Essai du coton hydrophile.** — M. F.-B. KILMER (*American Journal of Pharmacy*, 1911, p. 414). — D'après l'auteur, le coton hydrophile doit répondre aux conditions suivantes :

1° Comprimé dans la main et projeté dans l'eau, il doit absorber rapidement le liquide et s'enfoncer ;

2° Il ne doit pas donner plus de 0,20p.100 de cendres ;

3° On fait macérer 10 gr. de coton dans 100 cc. d'eau, et l'on exprime ; on prend la moitié du liquide, qu'on additionne de phénolphtaléine ; l'autre moitié est additionnée de méthylorange. Il ne doit se produire de coloration rose dans aucun des deux liquides (*absence d'alcali et d'acide*) :

4° Si l'on épuise 20 gr. de coton par l'éther et qu'on laisse évaporer l'éther, on ne doit pas obtenir un résidu de *matières grasses* dépassant 0,50p.100 ;

5° Si l'on épuise 20 gr. de coton par l'alcool, le liquide ne doit pas se colorer en bleu ni en vert (*absence de matière colorante*), et, après évaporation du liquide, on ne doit pas obtenir plus de 0,50p.100 de résidu (*limite des résines et des savons*) ;

6° Si l'on épuise 20 gr. de coton par l'eau à 80-90°, de manière à obtenir 200 cc. de liquide, celui-ci doit être limpide (*absence de savon*), et, après évaporation, il ne doit pas laisser plus de 0,2p.100 de résidu (*limite des sels solubles*).

**Procédé pour colorer les préparations de *Spirochetes pallida*.** — M. KLAUSNER (*Berliner klinische Wochens-*

*chrift*, 1911, n° 4). — Le colorant proposé par l'auteur est préparé en ajoutant 20 cc. d'eau distillée à 3 cc. d'huile d'aniline; on agite; on filtre l'émulsion sur papier mouillé; à deux parties du filtratum on ajoute une partie de solution alcoolique concentrée de violet de gentiane.

Pour employer ce colorant, on recueille par les procédés habituels la sérosité à examiner; on l'étale sur une lame de verre; on fixe la préparation en l'exposant à des vapeurs d'une solution d'acide osmique à 1 p.100 pendant une à deux minutes; on verse le colorant sur la préparation; on chauffe au-dessus d'une flamme pendant vingt à trente secondes; on lave à l'eau et l'on sèche; on examine ensuite avec l'objectif à immersion à la lumière artificielle. Le *spirochetes* apparaît coloré en bleu rosé sur un fond rose. Le *spirochetes refringens* est coloré d'une façon plus massive que le *spirochetes pallida*; avec un peu d'habitude, on ne peut pas les confondre.

#### **Recherche des pigments biliaires dans l'urine.**—

M. MASLOW (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1911, p. 297). — Le procédé le plus employé pour la recherche des pigments biliaires dans l'urine consiste à traiter l'urine par une solution de chlorure de baryum au dixième, à recueillir le précipité formé, et à faire agir sur ce précipité de l'alcool additionné d'un oxydant. Ces oxydants sont très variés, et Nakajama conseille l'emploi d'un réactif composé de 198 cc. d'alcool, 2 cc. d' $AzO^3H$  ( $D = 1,20$ ) et 0cc.8 de solution saturée de perchlorure de fer.

M. Maslow, ayant observé que, avec le réactif de Nakajama, la coloration est quelquefois douteuse, propose d'oxyder le précipité barytique en le traitant par l'alcool additionné de 1 p.100 d' $AzO^3H$  et en ajoutant ensuite 4 à 5 gouttes d'eau oxygénée; on fait bouillir, et le liquide prend alors une teinte bleu-verdâtre si l'urine contenait des pigments biliaires. Après repos, il se dépose un précipité vert, et le liquide reste coloré en bleu foncé. La réaction est sensible même avec des urines anciennes, si elles renferment des pigments biliaires.

## **BIBLIOGRAPHIE**

**Huiles et graisses végétales comestibles**, par G. HALPHEN. — 1 vol. de 498 pages. Collection des Manuels pratiques d'analyses chimiques publiés sous la direction de MM. Bordas et Roux (Béranger, éditeur, 15, rue des Saint-Pères, Paris). Prix : 6 fr. — L'analyse des matières grasses, des huiles végétales, en particulier, était autrefois très rudimentaire et basée principalement sur quelques réactions empiriques. Plus tard, grâce aux efforts persévérants de cer-

tains savants, on a pu établir des méthodes quantitatives permettant d'effectuer le dosage de certains groupes de corps. Ces procédés, très intéressants, ont rendu les plus grands services pour la découverte des fraudes, mais, ils ne peuvent plus rendre actuellement les mêmes services, car les fraudeurs habiles savent préparer des mélanges frauduleux présentant des indices assez voisins de ceux des corps gras qu'ils veulent imiter pour que le chimiste ne puisse les reconnaître. Aussi, M. Halphen attache-t-il avec raison une grande importance aux caractères qualitatifs spéciaux à chaque matière grasse végétale, et principalement aux réactions colorées spécifiques.

L'auteur a très minutieusement décrit ces diverses réactions, dont plusieurs ont été indiquées par lui ; il indique la façon de les produire, la valeur des indications qu'elles peuvent donner, la recherche des causes qui les provoquent et l'influence des diverses circonstances d'ordre pratique qui sont susceptibles de les influencer.

M. Halphen a donné à son travail un développement un peu plus grand que ne le comportait le plan des manuels de la collection de MM. Bordas et Roux ; les experts ne s'en plaindront pas, car ils trouveront dans ce volume des renseignements leur permettant de résoudre les problèmes si délicats de l'analyse des matières grasses.

X. R.

**Cours d'analyse quantitative des produits des industries chimiques.** professé à l'Institut pratique de chimie de Bruxelles, par Albert MEURICE, directeur, ingénieur-chimiste. — 1 vol. de 480 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 42 fr. — En 1908, M. Meurice publiait la première partie du *Cours de chimie quantitative industrielle* qu'il professe depuis de nombreuses années à l'Institut de chimie de Bruxelles.

Cette partie se rapportait à l'analyse quantitative des matières minérales.

La description des procédés et méthodes ayant trait au contrôle des industries chimiques fait l'objet de l'ouvrage qu'il publie aujourd'hui.

On y trouve successivement l'étude des industries de la verrerie, de la céramique, de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique, de l'alumine, de l'acide borique, des sels métalliques, du gaz, de l'ammoniaque, du goudron, des huiles, de la savonnerie, etc.

Toutes les méthodes d'analyse enseignées dans ce cours ont été choisies avec soin parmi celles qui ont fait leurs preuves et dont l'exactitude a été contrôlée.

Lorsque plusieurs procédés sont indiqués pour un même dosage, l'auteur a spécifié, chaque fois qu'il y avait avantage dans un cas donné, à employer telle méthode plutôt que telle autre.

Cet ouvrage pourra être consulté avec fruit par tous les chimistes s'occupant d'analyses industrielles ; il sera un guide sûr pour le commençant ou pour le pratiquant n'effectuant que de temps à autre l'analyse de tel ou tel produit spécial. L'auteur a jugé utile de donner un très grand nombre d'exemples de calculs et de compositions, les bases d'appréciation faisant souvent défaut lorsqu'il s'agit d'un produit qu'on n'analyse pas ordinairement.

**L'acide formique ou méthanoïque**, par A. DUBOSC, ingénieur chimiste. — 1 vol. de 364 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 45 fr. — M. Dubosc s'est proposé de réunir dans le présent ouvrage l'ensemble des connaissances actuelles sur l'acide formique, non seulement au point de vue purement spéculatif, mais aussi et surtout au point de vue technique, au point de vue industriel.

Après un bref exposé historique, l'auteur étudie la formation naturelle du méthanoïque dans les trois règnes et expose ses innombrables modes de formation.

L'analyse des procédés de préparation (aussi bien par voie chimique que par voie synthétique), la description des divers procédés brevetés, l'outillage que nécessitent ces procédés, les rendements qu'ils donnent, comprennent tout ce qui a paru jusqu'à ce jour sur le sujet.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés physiques, chimiques et thermochimiques de l'acide formique et comprend de nombreuses tables et formules de calcul.

L'ouvrage est complété par l'examen des divers anhydrides mixtes et des acides dérivés du méthanoïque et par un exposé complet des diverses méthodes d'analyse qui ont été présentées.

Ce volume a été tenu au courant des travaux les plus récents, et les nombreuses indications bibliographiques qu'il renferme indiquent les sources auxquelles on peut se reporter.

Visant, à la fois, un but scientifique et technique, l'auteur a tenté de réunir en un corps de doctrine des travaux très nombreux, très intéressants, très épars, en y joignant ses observations personnelles. Il a cherché ainsi à faciliter la tâche de ceux qui, soit au laboratoire, soit dans l'industrie, portent quelque intérêt à l'acide formique.

---

**Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux**, par M. A. VILLON et V. THUAU. — 1 vol. de 839 pages. (Béranger, éditeur, 45, rue des Saint-Pères). Prix : 25 fr. — M. Thuau publie cette seconde édition du volume édité en 1884 par M. Villon. En 1884, Villon, assistant au commencement de l'évolution de la tannerie, en prévoyait la transformation. L'évolution s'est produite plus complète même qu'il ne le pensait, car cette industrie est devenue essentiellement chimique. C'est ainsi que le tannage au chrome a révolutionné la fabrication de la petite peau, chevreau et box-calf, et que la préparation perfectionnée des extraits tanniques a ouvert la voie au tannage rapide.

M. Thuau, chargé de refaire une nouvelle édition de l'ouvrage de Villon, a conservé à ce travail son caractère primitif ; Villon avait eu pour but d'écrire un livre de tannerie pratique. M. Thuau s'est borné à mettre le volume au courant des progrès actuels.

De cette heureuse collaboration est résulté un excellent volume, dans lequel les chimistes, aussi bien que les industriels, puiseront de nombreux et utiles renseignements.

---

**Traité de chimie analytique**, par C. BLAS, t. I, *Analyse par la voie sèche ou au chalumeau*. — 1 vol. de 492 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). — Nous signa-

lons avec plaisir la publication de la cinquième édition de cet excellent traité, que son auteur a mis au courant des travaux récents.

**Les encres**, par F. MARGIVAL. — 1 vol. de 162 pages de l'*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix 2 fr. 50 — Les quelques volumes publiés sur cette intéressante question sont plutôt des recueils de recettes que des ouvrages scientifiques. Sans négliger de reproduire un nombre suffisant de formules, l'auteur s'est efforcé d'étudier plutôt les phénomènes scientifiques de la fabrication des encres.

Chaque chapitre, composé d'une étude rationnelle suivie de recettes sévèrement sélectionnées et méthodiquement groupées, est consacré à une variété spéciale d'encre : encres au fer du type autrefois employé; encres au campêche, presque partout préférées actuellement en raison de leur bon marché; encres au carbone, indélébiles; encres de couleur à base le plus souvent de colorants synthétiques. Sont ensuite passées en revue les encres à propriétés spéciales : encres sèches de voyage, encres à copier, encres hectographiques à grande puissance colorante, encres à tampons, encres pour le linge, pour les métaux, pour le celluloid, etc.

**Recherches récentes sur le facès des cristaux**, par GAUBERT, docteur ès sciences, assistant de minéralogie au Muséum d'histoire naturelle. — 1 brochure de 33 pages. (Hermann, éditeur, 6 rue de la Sorbonne). Prix : 2 fr. — Cette brochure contient une très intéressante conférence faite le 25 janvier 1914 par M. Gaubert.

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Emploi des antiseptiques pour la préparation ou la conservation des matières alimentaires** (*Annales des Falsifications*). — En principe, toute matière alimentaire contenant un antiseptique (quel qu'il soit et quelle qu'en soit la dose) est considérée comme nuisible à la santé, c'est-à-dire toxique, d'après la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 sur la répression des fraudes.

Toutefois, les exceptions suivantes ont été faites :

### 1<sup>o</sup> Acide sulfureux et bisulfites purs.

BOISSONS FERMENTÉES. — L'emploi de l'acide sulfureux pur provenant de la combustion du soufre, indispensable à la bonne préparation des boissons fermentées, ne présente aucun inconvénient pour la santé publique, si les doses ne dépassent pas en milligr. par litre, les quantités suivantes, au moment de la mise en vente pour la consommation, avec une tolérance en plus de 10 p. 100 pour les écarts de dosage.

	SO <sup>2</sup> combiné	SO <sup>2</sup> libre	SO <sup>2</sup> total
Vins en général . . . . .	350	100	450
Cidres et poirés . . . . .			200
Bières et hydromels . . . . .			100

Une partie de l'acide sulfureux peut être introduite sous forme de bisulfites alcalins, cristallisés purs. La quantité de bisulfites à employer ne doit pas dépasser, par hectolitre :

Vins en général. . . . .	20 gr.
Cidres et poirés. . . . .	40 —
Hydromels . . . . .	40 —
Bières. . . . .	5 —

Pour la bière, les bisulfites alcalins peuvent être remplacés par le bisulfite de chaux pur.

(Art. 3 du décret du 3 septembre 1907 sur les vins et les vins mousseux; art. 3 du décret du 28 juillet 1908 sur les cidres et poirés; art. 3 du décret du 28 juillet 1908 sur les bières; art. 2 du décret du 2 mai 1911 sur les hydromels; avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France du 27 mars 1911 (voir *Annales des falsifications*, avril 1911, page 197); circulaire ministérielle du 14 avril 1911 (voir *Annales des falsifications*, mai 1911, page 137).

FRUITS DESTINÉS A ÊTRE CONFITS. — Peuvent être décolorés par l'acide sulfureux (Décret du 19 décembre 1910, art. 9, § 7).

FRUITS SECS. — Peuvent être traités par l'acide sulfureux, à condition que le produit mis en vente ne contienne pas plus de 100 milligr. d'anhydride sulfureux par 100 gr. de produit.

FRUITS ET CHAMPIGNONS DESTINÉS A ÊTRE CONSERVÉS DANS UN LIQUIDE PAR STÉRILISATION. — Peuvent être décolorés partiellement ou blanchis par l'acide sulfureux pur ou les bisulfites alcalins purs avant d'être mis en conserves.

(Avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, 29 mars 1909 (voir *Annales des falsifications*, juillet 1909, p. 337. Circulaire ministérielle du 28 juin 1909).

### 2° Bicarbonate de soude.

L'emploi du sel mélangé de bicarbonate de soude est toléré pour la conservation momentanée des viandes.

(Avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, 29 mars 1909. Circulaire ministérielle du 28 juin 1909).

NOTA. — *L'addition de bicarbonate de soude au lait est complètement interdite* (Circulaire ministérielle du 24 janvier 1910).

### 3° Acide borique et acide salicylique.

Sur l'avis conforme du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, l'emploi de ces antiseptiques est toléré pour la conservation des présures, à condition qu'ils soient employés à la dose strictement nécessaire. Circulaire ministérielle du 19 juillet 1910.

---

**Concours de l'Association des Ingénieurs électriciens de l'Institut Montefiore.** — L'Association des ingénieurs électriciens sortis de l'Institut électrochimique Montefiore, dont le siège social est à Liège, rue Saint-Gilles, n° 31, nous prie d'annoncer le concours actuellement ouvert, dont le programme est précisé dans les dispositions suivantes :

Article premier. — Un prix, constitué par les intérêts accumulés d'un capital de 150.000 francs de rente belge 3 0/0, sera décerné tous les trois ans, à la suite d'un concours international, au meilleur travail original présenté sur l'avancement scientifique et sur les progrès dans les applications techniques de l'électricité dans tous les domaines, à l'exclusion des ouvrages de vulgarisation ou de simples compilations.

Article 2. — Le prix portera le nom de *Fondation George Montefiore Levi*.

Article 3. — Seront seuls admis au concours les travaux présentés pendant les trois années qui auront précédé la réunion du jury.

Ils devront être rédigés en français ou en anglais et pourront être imprimés ou manuscrits. Toutefois, les manuscrits devront être dactylographiés et, dans tous les cas, le jury pourra en décider l'impression.

Article 4. — Le jury sera formé de dix ingénieurs électriciens, dont cinq belges et cinq étrangers, sous la présidence du professeur-directeur de l'Institut électrotechnique Montefiore, lequel sera de droit un des délégués belges.

Sauf les exceptions stipulées par le fondateur, ceux-ci ne pourront être choisis en dehors des porteurs du diplôme de l'Institut électrotechnique Montefiore.

Article 5. — Par une majorité de quatre cinquièmes dans chacune des deux sections, étrangers et nationaux (lesquels devront, à cet effet, voter séparément), le prix pourra être exceptionnellement divisé.

À la même majorité, le jury pourra accorder un tiers du disponible, au maximum, pour une découverte capitale, à une personne n'ayant pas pris part au concours, ou à un travail qui, sans rentrer complètement dans le programme, montrerait une idée neuve pouvant avoir des développements importants dans le domaine de l'électricité.

Article 6. — Dans l'hypothèse où le prix n'aurait pas été attribué ou si le jury n'avait attribué qu'un prix partiel, toute la somme rendue ainsi disponible devra être ajoutée au prix de la période triennale suivante.

Article 7. — Par application des dispositions qui précèdent, le montant du prix à décerner en 1914 est fixé à 20.000 francs.

Article 8. — Les travaux dactylographiés pourront être signés ou anonymes. Est réputé anonyme tout travail qui n'est pas revêtu de la signature lisible et de l'adresse complète de l'auteur.

Les travaux anonymes porteront une devise qui sera répétée à l'extérieur d'un pli cacheté joint à l'envoi ; à l'intérieur de ce pli, le nom, le prénom, la signature et le domicile de l'auteur seront écrits lisiblement.

Article 9. — Tous les travaux, qu'ils soient imprimés ou dactylographiés, seront produits à douze exemplaires ; ils seront adressés franco à M. le Secrétaire-archiviste de la Fondation George Montefiore, à l'hôtel de l'Association, rue Saint Gilles, 31, Liège (Belgique).

Ils porteront en tête du texte et d'une manière bien apparente la mention : *Travail soumis au concours de la Fondation George Montefiore*.

Le Secrétaire-archiviste accusera réception des envois aux auteurs ou expéditeurs qui se seront fait connaître.

Article 10. — Les travaux dont le jury aura décidé l'impression seront publiés au *Bulletin de l'Association des ingénieurs électriciens* sortis de l'Institut électrotechnique Montefiore. De cette publication ne résultera pour les auteurs ni charge ni frais, ni ouverture à leur profit de droits quelconques. Il leur sera néanmoins attribué, à titre gracieux, vingt-cinq tirés à part.

Pour cette publication, les textes anglais pourront être traduits en français par les soins de l'Association.

Article 11. — La date extrême pour la réception des travaux à soumettre au jury de la session de 1914 est fixée au 31 mars 1914.

Pour le Conseil d'Administration  
de l'Association des ingénieurs électriciens sortis de l'Institut  
électrotechnique Montefiore :

*Le Président.*

OMER DE BAST.

*Le Secrétaire général,*  
GUSTAVE L'HOEST.

---

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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<sup>e</sup>.

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

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

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

**A CÉDER** Laboratoire de chimie dans une grande ville du Midi, s'adresser aux initiales F. B. au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

**LABORATOIRE** Chimiste, 35 ans, ayant une grande pratique de l'analyse, désire s'associer à très bon laboratoire ou entreprise chimique. Ecrire sous chiffre E. L. 45, bureau de poste n° 81, Paris.

---

*Le Gérant : C. CRINON.*

---

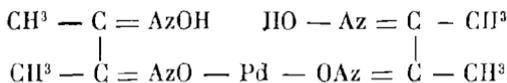
LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>o</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Séparation du nickel et du palladium par la diméthylglyoxime,

Par MM. M. WUNDER et V. THURINGER.

Au cours d'un travail sur les métaux du groupe du platine, nous avons étudié l'action de la diméthylglyoxime sur les chlorures de ces métaux et constaté que le palladium donne, avec ce réactif, un précipité volumineux jaune-orangé. Pour la détermination du nickel, ce réactif s'emploie en solution alcoolique à 1 p.100 en présence d'un léger excès d'ammoniaque. Nos réactions ont été exécutées en solution acide, et nous avons constaté que, dans ces conditions, le palladium était précipité quantitativement en donnant un composé ayant la formule de constitution suivante :



ce qui correspond à une teneur de 31,61 p.100 de palladium métallique.

Les sels de nickel ne donnent aucun précipité avec la diméthylglyoxime en solution acide; comme, d'autre part, nos essais de solubilité nous ont montré que le précipité du palladium est pour ainsi dire insoluble dans une solution d'HCl à 2 p.100 nous avons pensé que nous pourrions baser sur ces réactions une méthode de dosage et de séparation du palladium.

*Mode opératoire.* — A la solution des deux métaux, légèrement acidifiée, de préférence par l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès d'une solution de diméthylglyoxime à 1 p.100 dans l'acide chlorhydrique à 2 p.100; le palladium est précipité complètement; après avoir laissé digérer pendant une demi-heure au bain-marie, on filtre; on lave à l'eau bouillante; on dessèche; on calcine et l'on pèse le palladium à l'état métallique. Le filtratum, qui contient seulement le nickel, est chauffé à l'ébullition, rendu légèrement alcalin par l'ammoniaque, qui précipite entièrement le nickel sous forme de nickel-diméthylglyoxime de couleur rose chair; on filtre à travers un creuset de Gooch; on lave à l'eau bouillante, puis avec l'alcool à 20°; on dessèche à 100° jusqu'à poids constant; on pèse et l'on calcule le nickel en multipliant le poids obtenu par 0,2031.

JUIN 1912.

Nous avons employé une solution de palladium contenant 0 gr.0250 de métal pur par 25 cc. et une solution de nickel contenant 0 gr.0846 de métal pur par 25 cc. Voici les résultats obtenus :

	Palladium	Nickel
1 <sup>er</sup> essai.	0,0250	0,0842
2 <sup>e</sup> —	0,0249	0,0843
3 <sup>e</sup> —	0,0249	0,0840
4 <sup>e</sup> —	0,0252	0,0842
5 <sup>e</sup> —	0,0249	0,0844
6 <sup>e</sup> —	0,0248	0,0841

*(Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève, sous la direction de M. le Prof. D<sup>r</sup> L. Duparc).*

### **Essais de réduction du permanganate de potassium en solution par le courant alternatif,**

Par MM. le D<sup>r</sup> G. WENGER, et HECTOR H. ALVAREZ

Les phénomènes de réduction par le courant alternatif ont été étudiés pour la première fois dans le laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève (1).

Depuis lors, à plusieurs reprises, ces recherches ont été poursuivies, soit avec des sels en solution, soit avec des sels fondus.

Sur le conseil de M. le professeur Duparc, nous avons entrepris l'étude de la réduction du permanganate de potassium en solution acide. Nous sommes loin d'avoir achevé nos expériences, mais les résultats obtenus jusqu'à présent nous paraissent suffisants pour que nous puissions les publier.

Dans tous nos essais, nous avons employé 10 cc. d'une solution de permanganate de potassium contenant 3 gr. 412 de ce sel par litre de solution. Ces 10 cc. ont été dilués à 200 cc. avec l'eau distillée et acidulés par 4 cc. de SO<sup>+</sup>H<sup>2</sup> double normal.

Nos électrodes, en platine, cuivre, aluminium et plomb, ont une largeur de 2 centim. et plongent de 3 centim. dans la solution; la distance entre les deux électrodes est de 8 millim.; le courant alternatif employé est de 2,5 ampères et 110 volts; il est monophasé à 47 périodes.

Un courant d'eau froide maintient la température à peu près constante (15° à 20°); toutefois il est à noter que, dans le cas d'électrodes fixes, la température du liquide entre les deux électrodes peut monter jusqu'à 45°.

Nous basant sur cette constatation, nous avons construit des électrodes tournantes, dans le but de maintenir à chaque instant

(1) MM. PEARCE et COUCHET. *Comptes rendus*, février 1904.

notre solution entière à la même température; en même temps, l'homogénéité du liquide est assurée, et les résultats obtenus dans ces essais prouvent combien l'allure du phénomène est plus régulière que dans le cas des électrodes fixes.

Un autre fait, qui forcément devait se produire, puisque nous opérons en solution acide, est l'action réductrice qui s'exerce sur la solution indépendamment de celle du courant, à laquelle elle s'ajoute et qui est due uniquement à la nature des électrodes. Or, si nous voulons connaître exactement l'action produite exclusivement par le courant, nous sommes forcés de soustraire de la réduction totale la réduction provenant de la nature des électrodes; c'est pourquoi, à chacun de nos essais, nous avons joint un essai à blanc, c'est-à-dire un essai dans lequel il ne passait aucun courant, mais où la solution était soumise à l'action des électrodes.

Nous donnons ici les résultats obtenus en fonction du temps (durée de l'électrolyse); chaque expérience comprend trois essais, le premier avec électrodes tournantes, le deuxième avec électrodes fixes; enfin le troisième est l'essai à blanc. Chacun des essais a été répété une deuxième fois pour éliminer les causes d'erreur.

L'analyse effectuée après l'expérience nous a montré que le permanganate de potassium réduit se transforme entièrement en bioxyde de manganèse ( $MnO^2$ ), qui se dépose sous forme d'un fin précipité brun ou qui adhère aux électrodes. En outre, avec les électrodes en aluminium, il se dépose au fond du vase une forte couche d'hydrate d'aluminium mélangé avec du bioxyde de manganèse.

Le degré de réduction dans chaque essai est déterminé en dosant, après filtration au creuset de Gooch du  $MnO^2$  formé, la quantité de permanganate non réduit au moyen d'une solution d'acide oxalique de titre connu.

### RÉSULTATS OBTENUS EN FONCTION DU TEMPS

(Les chiffres marqués ci-dessous indiquent le pourcentage du  $KMnO^4$  réduit en  $MnO^2$ ).

#### *Electrodes en cuivre.*

Electrodes tournantes	Electrodes fixes	Essai à blanc
1/4 heure 77 p. 100	1/4 heure 39 p. 100	1/4 heure 8 p. 100
1/2 » 98 »	1/2 » 60 »	1/2 » 13 »
3/4 » 100 »	3/4 » 75 »	3/4 » 20 »
	1 » 86 »	1 » 25 »
	1 1/4 » 94 »	1 1/4 » 28 »
	1 1/2 » 100 »	1 1/2 » 30 »

*Electrodes en aluminium.*

Electrodes tournantes	Electrodes fixes	Essai à blanc (1)
1/4 heure 28 p. 100	1/4 heure 25 p. 100	1/4 heure 40 p. 100
1/2 » 40 »	1/2 » 34 »	1/2 » 16 »
3/4 » 50 »	3/4 » 41 »	3/4 » 24 »
1 » 55 »	1 » 45 »	1 » 26 »
1 1/4 » 60 »	1 1/4 » 49 »	1 1/4 » 29 »
1 1/2 » 64 »	1 1/2 » 54 »	1 1/2 » 33 »
1 3/4 » 67 »	1 3/4 » 58 »	1 3/4 » 37 »
2 » 68 »	2 » 61 »	2 » 39 »

*Electrodes en platine.*

Electrodes tournantes	Electrodes fixes	Essai à blanc
1/4 heure 55 p. 100	1/4 heure 30 p. 100	1/2 heure 2 p. 100
1/2 » 82 »	1/2 » 42 »	1 » 3 »
3/4 » 96 »	3/4 » 52 »	1 1/2 » 3 »
1 » 100 »	1 » 60 »	2 » 4 »
	1 1/4 » 67 »	
	1 1/2 » 74 »	
	1 3/4 » 80 »	
	2 » 83 »	

*Electrodes en plomb.*

Electrodes tournantes	Electrodes fixes	Essai à blanc
1/4 heure 70 p. 100	1/4 heure 60 p. 100	1/4 heure 10 p. 100
1/2 » 85 »	1/2 » 81 »	1/2 » 14 »
3/4 » 94 »	3/4 » 92 »	3/4 » 16 »
1 » 100 »	1 » 98 »	1 » 19 »
	1 1/4 » 100 »	1 1/4 » 20 »

Ces essais nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° C'est avec les électrodes tournantes que la réduction est la plus forte, quelle que soit la nature de l'électrode.

2° Ce sont les électrodes en cuivre qui réduisent le plus rapidement la solution, tandis que l'aluminium, en un laps de temps double, n'arrive qu'à une réduction partielle.

3° Dans les essais avec courant, l'allure du phénomène est plus prononcée au début qu'à la fin de l'expérience.

4° La réduction due à la seule action du métal est naturellement presque négligeable avec les électrodes en platine (métal non oxydable).

Nous avons l'intention de poursuivre ces recherches et d'étudier le phénomène en fonction de tous les facteurs modifiables qui interviennent dans des expériences de ce genre.

*(Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de M. le professeur Dr L. Duparc, à l'Université de Genève).*

(1) Nous avons eu réduction complète de la solution de  $\text{KMnO}_4$  (100 p. 100) dans un essai à blanc, en 24 heures et sans agiter le liquide.

## **Analyse d'un ferro-nickel contenant du zinc, de l'aluminium et du manganèse,**

Par E. C. CARRON, ingénieur-chimiste.

On a fréquemment besoin, dans les laboratoires, de satisfaire rapidement un industriel désireux de connaître, dans un délai très court, la composition de l'alliage qu'il a soumis à l'analyse.

C'est ainsi qu'il m'est arrivé plusieurs fois d'avoir à donner, en quelques heures, le résultat de l'analyse de barres de nickel contenant du fer, du manganèse, de l'aluminium et du zinc.

Les méthodes électrolytiques sont trop longues, et les procédés habituels de séparation du nickel et du zinc sont sujets à caution, s'ils sont trop rapidement conduits.

Aussi bien m'a-t-il paru intéressant de décrire d'une façon un peu détaillée une méthode pratique, qui donne de très bons résultats, tout en ne demandant guère que 5 à 6 heures de travail.

2 gr. de l'alliage sont amenés à l'état de sulfates, et la liqueur est diluée à 500 cc.; on prélève une partie de liquide correspondant à 0 gr. 1 de matière; on l'introduit dans une fiole d'Erlenmeyer d'environ 250 cc. de capacité. Il est nécessaire, pour la précipitation indiquée, de se servir d'un vase conique assez haut, afin d'éviter les pertes par projections.

La solution, étendue environ à 100 cc., est additionnée d'une quantité de  $\text{Na}^2\text{O}^2$  pur suffisante pour rendre la liqueur fortement alcaline, ce qu'on constate lorsque, par agitation, le précipité devient presque noir.

Cette manipulation présente trois avantages; il n'est pas besoin de peroxyder à l'avance; il n'est pas indispensable de chauffer, la réaction produisant une élévation de température d'environ 65°, et enfin la précipitation du fer, du manganèse et du nickel est complète en une seule fois.

L'aluminium reste dans la solution; la petite quantité qui pourrait être entraînée mécaniquement se retrouve par la suite. Le zinc n'est pas précipité.

*Dosage du nickel.* — Le précipité obtenu dans l'opération précédente, lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus la réaction alcaline, est redissous dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au tiers et chaud; la solution, peroxydée par quelques gouttes de *perhydrol Merck* ( $\text{H}^2\text{O}^2$  absolu), est portée à l'ébullition et traitée par  $\text{AzH}^3$ . Le fer et le manganèse se précipitent; le nickel reste en solution: il suffit alors, pour le doser, d'évaporer la liqueur ammoniacale dans une capsule de platine ou de quartz préalable-

ment tarée et de calciner plusieurs fois le résidu en présence de  $AzO^3H$  fort. Le nickel est pesé sous forme d'oxyde de nickel.

*Dosage du fer et du manganèse.* — Les hydrates d'oxydes obtenus dans la séparation du nickel sont lavés, séchés, calcinés et pesés ; ils peuvent contenir des traces d'alumine ; d'autre part, le fer est déterminé à l'aide du permanganate de potassium sur une quantité de liqueur correspondant également à 0 gr. 1 de matière.

Les oxydes précédents, calcinés, sont redissous dans le moins possible d' $HCl$  additionné de perhydrol ; on ajoute à la solution 50 cc. d'eau, 10 cc. de sulfure de carbone et 10 cc. de solution d'iodure de potassium au cinquième ; on bouche, et l'on titre après 10 minutes par la solution d'hyposulfite de sodium N/10.

Il est bien inutile d'effectuer ce titrage dans une atmosphère carbonique. La manipulation est rapide et l'action de l'air n'a pas le temps de se produire. D'autre part, le dégagement de  $CO^2$  produit par l'addition d'un bicarbonate, risque d'occasionner des pertes par entraînement ; chaque bulle se trouvant chargée d'une partie du liquide.

Cet entraînement mécanique n'est pas négligeable.

1 cc. d'hyposulfite de sodium N/10 correspond à 0 gr. 0053 de fer et à 0 gr. 0056 de manganèse. Le fer étant déterminé dans une autre opération, il suffit de déduire du nombre total de cc. d'hyposulfite de sodium obtenus, le nombre correspondant au fer, et la différence se rapporte au manganèse.

Ces deux teneurs, transformées en oxydes, doivent redonner le chiffre de la pesée  $Fe^2O^3 + Mn^2O^3$ . Si le poids de cette dernière est supérieure, c'est qu'une petite quantité d'alumine a été entraînée.

*Dosage de l'aluminium et du zinc.* — Pour doser l'aluminium, il suffit de décomposer l'aluminate par le chlorure d'ammonium en cristaux et en excès. On chauffe vers 60° pendant 1/4 d'heure, et l'on filtre  $Al^2O^3$ . Dans la liqueur restante, neutralisée par  $SO^4H^2$ , et traitée par  $AzH^3$ , on titre le zinc par le procédé Schaffner.

---

### **Dosage de l'acide formique seul ou en mélange avec ses homologues au moyen du permanganate de potassium en milieu alcalin,**

PAR M. A. FOUCHER.

Parmi les méthodes préconisées pour le dosage de l'acide formique, il n'en est pas jusqu'ici de précise ni de rapide.

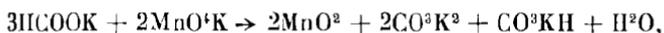
Celle que Duclaux a imaginée pour les recherches biologiques,

basée sur la distillation fractionnée d'une solution acide, est excellente, mais délicate à conduire ; elle exige, en outre, des solutions dont le titre est compris entre 1 et 2 p. 100.

Parmi les autres, la plus simple est certainement celle indiquée en 1859 par Péan de Saint-Gilles (1), basée sur l'oxydation de l'acide formique en milieu alcalin.

Le permanganate est ajouté à la solution alcaline chaude de formiate jusqu'à coloration rose.

Lieben (2) formule plus tard la réaction ainsi :



mais n'apporte aucun perfectionnement notable à la technique du dosage, ce qui pourtant semblait nécessaire, la présence du  $\text{MnO}^2$  précipité étant un obstacle à l'apparition nette de la fin de la réaction.

Jones (3), afin d'obvier à cet inconvénient, propose d'effectuer la réaction en présence d'un excès de  $\text{MnO}^{\cdot}\text{K}$  et de titrer cet excès au moyen de l'acide oxalique après acidification préalable de la liqueur.

Tous ces auteurs sont d'accord pour déclarer la méthode inapplicable dans le cas d'un mélange d'acide formique avec ses homologues supérieurs.

Cette dernière assertion est exacte, ainsi que nous l'avons vérifié, si l'on opère comme ils l'indiquent, mais, en étudiant de plus près la réaction, nous avons pu réaliser des conditions de *concentration*, de *température*, et de *temps* pour lesquelles l'acide formique *seul* est oxydé en présence des acides acétique, propionique, etc.

Le mode opératoire auquel nous nous sommes définitivement arrêté se rapproche de celui utilisé pour l'évaluation, en milieu alcalin, de la matière organique des eaux.

Solutions nécessaires :

1<sup>o</sup> Permanganate de potassium à 5 gr. par litre (1 cc. = 1 mill.25 d'oxygène) ;

2<sup>o</sup> Carbonate de soude cristallisé à 50 gr. par litre ;

3<sup>o</sup> Solution : sulfate ferreux ammoniacal, 20 gr. ; acide sulfurique, 30 gr. ; eau, quantité suffisante pour 1 litre ;

4<sup>o</sup> Acide sulfurique à 50 p. 100 en volume.

Dans deux fioles d'Erlenmeyer, on introduit 40 cc. de la solution de carbonate de soude et 20 cc. de celle de permanganate de

(1) *Ann. chim. et phys.*, 3, p. 55.

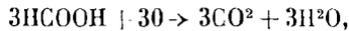
(2) *Mon. f. chem.*, 14.

(3) *Ann. chim. J*, 17.

potassium ; on ajoute, dans l'une, 0 gr. 05 du produit à essayer, dissous dans un peu d'eau, et, dans l'autre, la même quantité d'eau pure ; elle sert de témoin. Si le formiate n'existe qu'en petite quantité dans le mélange, on peut avantageusement, tout en ne dépassant pas le volume total de liquide indiqué, employer une solution de  $MnO^+K$  plus diluée (1 p. 1000) (1). Les deux fioles sont maintenues pendant trois minutes dans l'eau bouillante d'un bain-marie, de façon à les porter vers 80°.

Au bout de ce temps, on les refroidit, puis on verse dans chacune d'elles 20 cc. de  $SO^+H^2$  dilué et 50 cc. de la solution de sulfate ferreux. L'excès de ce dernier sel est déterminé dans chaque fiole avec la solution de permanganate de potassium à 5 p. 1000 ou à 1 p. 1000 employée pour l'oxydation.

La différence entre les volumes de permanganate versés dans chaque fiole, pour obtenir la coloration rose, représente la quantité de  $MnO^+K$  dont l'oxygène s'est porté sur l'acide formique d'après la réaction



bien qu'en réalité celle effectivement disparue sous l'influence réductrice des trois molécules de formiate corresponde à 5 atomes d'oxygène, ainsi qu'un dosage direct l'indique (2).

On voit, en effet, que si, d'une part, les 2 molécules de  $MnO^+K$  fournissent 5 atomes d'oxygène, dont 3 seulement servent à oxyder le formiate, les deux autres se portant sur les  $2MnO$  pour former  $2MnO^2$  (3), d'autre part, ces  $2MnO^2$  en milieu acide libèrent leurs deux atomes d'oxygène pour oxyder le sulfate ferreux, comme le ferait du permanganate non utilisé.

De sorte que, dans l'ensemble de ce dosage par différence, on n'évalue que la quantité de  $MnO^+K$  correspondant à 3 atomes d'oxygène, par suite à 3 molécules d'acide formique.

Chaque c. cube de la liqueur de permanganate de potassium correspond à 1 milligr. 25 d'oxygène (5/64 d'atome), soit à 5/64 de molécule d'acide formique ou en poids 3 milligr. 51.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Formiate de sodium seul	N° 1	N° 2	N° 3
—	gr.	gr.	gr.
Quantité introduite avec le permanganate . . . . .	0,020	0,050	0,100
Quantité trouvée . . . . .	0,0193	0,0494	0,097

(1) Si l'on n'a aucune idée de la teneur en acide formique, on pourra toujours, par un essai préalable, déterminer approximativement la quantité à employer.

(2) Le précipité de  $MnO^2$  a été séparé par filtration sur amianté et le permanganate en excès dosé dans la liqueur limpide.

(3) Ou plutôt une manganite de manganèse.

Sels mélangés	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
	gr.	gr.	gr.	gr.
Formiate de sodium . . .	1	1	0,150	0,030
Acétate de sodium . . .	»	1	0,350	1
Propionate de sodium . . .	1	»	»	»
Butyrate de sodium . . .	»	»	0,500	1
Valérianate de sodium . . .	»	1	»	»
Succinate de sodium . . .	1	1	»	»

Ces divers mélanges ont été mis en solution dans 100 cc. d'eau, et la prise d'essai sur laquelle on a fait agir le permanganate a été de 5 cc.

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
	gr.	gr.	gr.	gr.
Quantité de formiate correspondante . . .	0,05	0,05	0,0075	0,0015
Quantité trouvée. . .	0,0493	0,0498	0,0076	0,0016

Pour les deux derniers dosages, la solution de permanganate à 5 p. 1000 a été remplacée par une solution à 1 p. 1000, et celle de sulfate ferreux modifiée dans les mêmes proportions, c'est-à-dire étendue au cinquième.

La lecture de ces tableaux montre la rigueur de la méthode, que l'acide soit seul ou en mélange avec ses homologues supérieurs, ces derniers pouvant être en proportion élevée vis-à-vis de lui.

Remarquons que l'acide formique correspondant aux deux dernières prises d'essai varie de 1 à 5 milligr. ; aucune des méthodes existantes ne permet le dosage d'aussi faibles quantités.

Aussi la méthode que nous venons d'indiquer et que nous préconisons semble-t-elle tout indiquée pour les recherches de chimie végétale et de microbiologie dans lesquelles on peut avoir intérêt à suivre les quantités d'acide formique formées ou disparues au cours du développement des plantes supérieures ou des microbes.

*(Travail effectué dans le laboratoire du Dr Perrier à la Faculté des sciences de Rennes).*

## Dosage direct du géraniol dans l'essence de citronnelle,

Par MM. JUSTIN DUPONT et LOUIS LABAUNE (1).

Deux méthodes sont couramment employées pour l'examen de l'essence de citronnelle : l'une, qui est une méthode rapide d'examen, est connue sous le nom de *Schimmel's test*; l'autre consiste à doser la somme géraniol-citronellal par acétylation directe de l'essence.

Ces procédés, hâtons-nous de le dire, donnent toute satisfaction dans les cas où on les emploie. En entreprenant le travail dont il s'agit ici, nous n'avons pas été guidés par le désir d'ajouter une nouvelle méthode à celles dont l'analyste dispose actuellement; mais les difficultés présentes de la situation des essences de géranium sont venues augmenter singulièrement l'importance technique du géraniol de l'essence de citronnelle, parfumeurs et savonniers faisant de plus en plus appel à cette matière. Il devient donc très intéressant de connaître avec précision, par un dosage direct, la teneur en géraniol d'une essence de citronnelle. C'est là le problème que nous nous sommes proposé.

Pour le résoudre, on conçoit qu'il suffise d'engager le citronnellal dans une combinaison qui soit intégrale et qui ne soit point susceptible d'être modifiée par l'ébullition avec la potasse alcoolique, lors du titrage du géraniol à l'état d'acétate de géranyle.

Le nitrile citronnelique réalise les conditions cherchées. Sa formation est des plus aisées. Le citronnellal, mis en contact à froid avec une solution aqueuse d'hydroxylamine, se transforme quantitativement en citronnellal-oxime. Cette oxime, déshydratée par chauffage avec l'anhydride acétique, se transforme en nitrile citronnelique. Or, ce nitrile se distingue par une grande résistance à l'hydratation sous l'influence de la potasse alcoolique concentrée, de sorte que l'action d'une liqueur demi-normale, dans les conditions usuelles de l'analyse, le laisse absolument non transformé, ou tout au moins ne fournit pas trace de l'acide correspondant.

Le procédé consiste donc, ayant un mélange de géraniol et de citronnellal, ou une essence de citronnelle, à le soumettre à l'action d'une solution aqueuse d'hydroxylamine; l'huile résultant de cette action, convenablement desséchée, est traitée à chaud par l'anhydride acétique; il en résulte un mélange d'acétate de géra-

(1) *Bulletin scientifique et industriel* de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse.

nyle et de nitrile citronellique. Un dosage d'éther, pratiqué à la manière ordinaire, fournit la teneur du mélange en géraniol.

Le poids moléculaire du citronellal est 154, celui du nitrile 151. Cette très faible différence rend négligeable la correction à effectuer du fait que, dans le mélange finalement soumis à la saponification, l'aldéhyde est remplacée par le nitrile. Si l'on suppose un mélange à parties égales de citronellal et de géraniol, l'erreur sur la pesée serait de

$$\frac{3}{154 \times 2}$$

par défaut, et la teneur trouvée pour le géraniol serait trop élevée de 0,01p.100. Cette erreur est très au-dessous de la précision de ce mode d'analyse.

*Essais sur des mélanges synthétiques.* — Nous avons tout d'abord vérifié l'exactitude du procédé en l'appliquant à des mélanges en proportions connues de géraniol et de citronellal. La pureté du géraniol employé avait été vérifiée par acétylation; nous avons trouvé une teneur de 99,4p.100 en alcool C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O. Le citronellal avait été fraîchement régénéré de sa combinaison bisulfitique. Même dans ces conditions, cette aldéhyde n'est jamais d'une pureté parfaite. L'échantillon qui a servi pour ces recherches, soumis à l'action de l'hydroxylamine, puis de l'anhydride acétique, comme il vient d'être exposé, accusait une teneur de 2,5p.100 en alcool C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O. Il s'agissait sans doute d'isopulégol résultant de l'action cyclisante de l'acide sulfureux libre du bisulfite de sodium ayant servi à l'extraction. Il a été tenu compte de cette cause d'erreur.

Le mélange soumis à l'analyse renfermait 11 gr. de géraniol pour 9 gr. de citronellal.

La liqueur d'hydroxylamine se prépare en dissolvant, d'une part, 10 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 25 gr. d'eau, et, d'autre part, 12 gr. de carbonate de potassium dans 25 gr. d'eau, mélangeant les deux solutions et filtrant.

On a opéré sur 10 gr. du mélange de géraniol et de citronellal. La formation de la citronellal-oxime s'est effectuée en agitant pendant 2 heures à la température ordinaire (15-18°). Au bout de ce temps, on a décanté l'huile surnageante; on l'a séchée sur du sulfate de sodium anhydre, et on l'a portée à l'ébullition pendant 1 heure 1/2 au bain de sable, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux (ballon ordinaire à acétylation), avec le double de son volume d'anhydride acétique.

Après lavage, neutralisation et séchage comme à l'ordinaire, on a prélevé 2 gr. de l'huile acétylée, qu'on a saponifiée comme

à l'ordinaire par la potasse alcoolique à peu près demi-normale. On a employé 20cc. de potasse, équivalant à 19 cc.9 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> demi-normal, et l'on a chauffé pendant une demi-heure. Il a fallu, pour neutraliser la potasse non entrée en réaction, 17 cc.3 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> demi-normal. La potasse mise en jeu correspondait donc à 12 cc.6 d'acide demi-normal ou à 6 cc.3 d'acide normal. La teneur en géraniol a été indiquée par la formule

$$\frac{154 \times 6,3}{2 - (0,042 \times 6,3)} = 53,92 \text{ p. } 100$$

Théorie . . . . . 53,00 —

La durée du chauffage avec la potasse alcoolique a pu être prolongée pendant 4 heures sans que le résultat se trouvât sensiblement modifié. La résistance du nitrile ne fait donc aucun doute.

*Application à l'essence de citronnelle.* — Après avoir répété plusieurs fois ces expériences de contrôle sur des mélanges synthétiques en proportions variables, nous avons appliqué la méthode à différents échantillons d'essence de citronnelle de Java. Voici les chiffres se rapportant à l'un de ces essais, répété trois fois sur la même essence, en partant chaque fois de 10 gr. d'essence et d'une solution d'hydroxylamine préparée comme il a été dit plus haut à partir de 10 gr. de chlorhydrate, et soumettant à la saponification 2 gr. d'huile acétylée, neutralisée et séchée.

On a employé 20 cc. de potasse correspondant à 19 cc.9 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> demi-normal. Pour chacun des trois essais, on a trouvé que la potasse entrée en réaction correspondait à 10 cc., 9 cc 9, 10 cc. de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> N/2.

La teneur en géraniol était donc de

$$\frac{154 \times 5}{2 - (0,042 \times 5)} = 43 \text{ p. } 100.$$

L'essai d'*acétylation totale* auquel il avait été d'abord procédé avait indiqué une teneur en produits acétylables de 83 p. 100. On en peut déduire que cette portion acétylable était formée de 43 p. 100 de géraniol et de 40 p. 100 de citronnellal.

Avec une essence de citronnelle de Ceylan, renfermant 60,2 p. 100 de produits acétylables calculés en alcool C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O, on a trouvé une teneur en géraniol de 43 p. 100.

Il va sans dire que ce mode de dosage donne, comme géraniol, toute matière acétylable dans les conditions où l'on opère. Nous avons pu nous convaincre, en traitant des quantités importantes d'essence de citronnelle, de Java notamment, que la quantité de

géraniol réellement contenue est inférieure à celle qu'indique l'analyse. Cela tient à la présence, dans l'essence, d'un composé ou d'un mélange de composés distillant à plus haute température que le géraniol et susceptible de s'acétylet.

Signalons en même temps la présence, dans les têtes de fractionnement de l'essence de citronnelle de Java, de deux corps non encore signalés : l'alcool isoamylique et l'aldéhyde isoalé-rique.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Fusion du quartz pur.** — M. BILLON-DAGUERRE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 19 février 1912). — La silice existe dans la nature à l'état libre ou combinée avec les bases alcalines ou terreuses. A l'état cristallisé, elle constitue le quartz ou cristal de roche et la tridymite.

Jusqu'ici, le quartz pur transparent était utilisé pour les pièces d'optique, notamment pour les verres de lunettes. Comme il possède la propriété de laisser passer les rayons chimiques, c'est-à-dire ceux de courte longueur d'onde, on l'a utilisé pour la stérilisation des liquides par les radiations ultra-violettes émises par les tubes à gaz raréfiés et par les lampes à vapeurs de mercure.

Pour construire de telles lampes, il faut posséder des tubes en quartz pur et transparent ; malheureusement cette substance, à l'état naturel, ne permet pas de tailler des tubes dans un bloc de silice cristallisée. On a donc dû chercher le moyen de fondre le quartz, sans l'additionner d'aucun fondant.

M. Billon-Daguerre opère cette fusion en concassant le quartz ; il l'introduit alors dans un creuset en carbone, qu'il place dans un four électrique utilisant, avec un transformateur, un courant de 60 à 70 volts et pouvant absorber 1.000 ampères. Dans ce four à 3 charbons convergents, à courants triphasés et sans rhéostat, les 3 arcs sont équilibrés par des grains de charbon de corne disposés entre les pôles, c'est-à-dire entre les 3 charbons reliés au courant triphasé.

La température est portée progressivement et lentement au delà de 1.800 degrés ; à ce moment, le quartz ramolli est soumis au chalumeau oxyhydrique et étiré en baguettes de longueur et de grosseur variables, avec lesquelles on confectionne des tubes, des creusets, des capsules, etc., tous objets pouvant remplacer le platine.

M. Billon-Daguerre est donc parvenu, le premier en France, à fondre industriellement la silice à l'état transparent, sans aucun

mélange, ce qui était jusqu'ici le monopole de diverses maisons étrangères.

**Combinaisons de l'acide silicotungstique avec l'antipyrine et le pyramidon.** — M. JAVILLIER (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de février 1912). — On sait que l'acide silicotungstique forme avec les alcaloïdes des combinaisons définies, qui sont généralement très peu solubles dans l'eau pure ou acidifiée par un acide minéral. Dans certaines circonstances, en mettant à profit les conditions d'acidité différentes dans lesquelles se précipitent les silicotungstates alcaloïdiques, on peut effectuer la séparation de plusieurs alcaloïdes associés.

L'acide silicotungstique précipite également les substances protéiques et un grand nombre de corps organiques à propriétés basiques plus ou moins marquées renfermant un ou plusieurs atomes d'azote; c'est ainsi qu'il précipite la stovaine, l'urotropine, l'antipyrine, le pyramidon, la lysidine, la pipérazine, etc.

M. Javillier a étudié plus spécialement les combinaisons que l'acide silicotungstique forme avec l'antipyrine et avec le pyramidon.

Lorsqu'on ajoute le réactif silicotungstique à une solution d'antipyrine acidifiée à l'aide d'HCl des laboratoires dans la proportion de 2 p.100, il se forme un précipité blanc, qui fond en prenant une teinte jaune lorsqu'on le chauffe dans son eau-mère. Le réactif produit encore un louche dans une solution à 1 p.10.000. L'acide silicotungstique, qui est tétrabasique, forme avec l'antipyrine une combinaison dans laquelle il entre une molécule d'acide pour 4 molécules d'antipyrine; cette combinaison renferme 7 molécules d'eau, dont la moitié se perd à la température de 120°.

Quant au pyramidon, les conditions les plus favorables à sa précipitation consistent à acidifier la liqueur avec 1 p.100 d'HCl. La limite de la réaction est voisine de 1 p.15.000. Le précipité formé est blanc-jaunâtre et passe rapidement au jaune-soufre. La combinaison qui se produit contient 1 molécule d'acide pour 3 molécules de pyramidon; elle contient 8 molécules d'eau, qu'elle perd intégralement lorsqu'elle est desséchée à 120°.

**Recherche de l'alcool méthylique dans la teinture d'iode.** — M. VOISENET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> mars 1912). — Le procédé proposé par M. Voisenet repose sur la réaction qu'il a fait connaître et qui consiste dans la coloration violette qui se produit lorsqu'on traite une substance albuminoïde par SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> nitreux ou HCl nitreux en présence de traces d'aldéhyde formique.

Lorsqu'on oxyde avec ménagement l'alcool éthylique par le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potasse et  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , il se forme de l'acétaldéhyde, de l'éthylal, de l'acide acétique et de l'éther acétique.

Dans les mêmes conditions, l'alcool méthylique donne principalement du méthylal et de l'acide carbonique (celui-ci provenant de l'oxydation de l'acide formique formé transitoirement soit à l'état libre, soit à l'état de formiate de méthyle). Il ne se forme pas d'aldéhyde formique ; l'absence de ce corps résulte de sa condensation particulièrement facile avec les divers alcools pour former les acétals correspondants, en particulier avec l'alcool méthylique pour donner le méthylal.

Si l'on oxyde dans les mêmes conditions un mélange d'alcool éthylique et d'alcool méthylique, il se forme, en outre de l'acide acétique et de l'éther acétique, de l'aldéhyde éthylique, de l'éthylal, du méthylal et un autre acétal résultant de la condensation de l'aldéhyde formique avec l'alcool éthylique, qui est le diéthylate de méthylène.

Si l'on soumet à la distillation fractionnée le produit de l'oxydation, la première fraction distillée comprend l'aldéhyde éthylique, qui bout à  $21^\circ$  ; puis passent le méthylal et les acétals de l'aldéhyde formique, dont le point d'ébullition est de  $42^\circ$  ; enfin, la dernière fraction contient l'éthylal, qui ne bout qu'à  $104^\circ$ .

Si l'on fait agir sur ces diverses fractions le réactif albumine-acide chlorhydrique nitreux, on constate que, avec la première fraction, on obtient une coloration jaune ; avec la deuxième, qui comprend le méthylal et le diéthylate de méthylène, on observe une coloration violette analogue à celle que donne l'aldéhyde formique ; cette coloration, de même que la coloration jaune produite par la première fraction, résulte de ce que les acétals sont décomposés par  $\text{HCl}$  ; cela prouve la nécessité de ne soumettre à l'action du réactif que le fractionnement de cœur, à l'exclusion du fractionnement de tête et de celui de queue, si l'on veut éviter que la coloration violette soit atténuée par la coloration jaune de ces deux derniers fractionnements.

Si l'on désire appliquer cette réaction à la recherche de l'alcool méthylique dans la teinture d'iode, on commence par prendre 2 cc. de teinture, qu'on décolore en ajoutant goutte à goutte et en agitant une solution d'hyposulfite de soude au demi ; on alcalinise avec 10 gouttes de solution de potasse au dixième, et l'on dilue avec de l'eau de manière à obtenir un volume de 20 cc. ; on distille dans un ballon de 50 cc., muni d'un tube de condensation ayant un diamètre intérieur de 3 à 4 millimètres et une longueur de 25 centimètres ; ce tube est entouré d'un cylindre réfrigérant et débouche dans une éprouvette graduée ; on chauffe avec un bec brûlant en veilleuse ; on distille lentement de manière à obtenir les 5 premiers cc. dans l'espace de 10 minutes ; ce fractionne-

ment contient la majeure partie de l'alcool de la teinture ; on mesure 2 cc. de ce distillatum, qu'on dilue à 20 cc. ; on y ajoute 0 gr. 20 de bichromate de potasse pulvérisé et 1 cc. de  $\text{SO}^{\text{H}}_2$  au cinquième en poids ; on agite jusqu'à dissolution du bichromate, et l'on distille lentement dans le même appareil que celui dont on vient de servir ; on rejette les 5 premiers cc. ; on recueille une deuxième fraction de 4 cc., qui, en cas de présence de l'alcool méthylique dans la teinture, doit renfermer du méthylal et du diéthylate de méthylène ; on ajoute alors successivement à cette deuxième fraction 1 cc. d'une solution aqueuse de blanc d'œuf au cinquième filtrée, puis 15 cc. d'HCl rendu nitreux par addition, à 200 cc. d'HCl pur, d'un dixième de cc. de solution de nitrite de potasse pur à 3 gr. 60 p. 100 ; s'il se produit une coloration violette, on peut conclure à la présence de l'alcool méthylique ou de l'alcool dénaturé dans la teinture d'iode essayée. Si la teinture ne renferme que 1 centième d'alcool méthylique, on observe encore, dans un délai ne dépassant guère 10 minutes, une faible coloration violette. La coloration est jaune si la teinture ne contient que de l'alcool éthylique.

**Comparaison des méthodes de Trommsdorff et de Griess pour le dosage des nitrites dans les eaux. —**

M. G. BLANC (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> septembre 1911). — M. Blanc a fait des expériences ayant pour but de vérifier l'exactitude des méthodes de Trommsdorff et de Griess pour le dosage des nitrites dans les eaux.

La méthode de Trommsdorff consiste à faire agir, sur l'acide nitreux libre à doser, un réactif formé d'iodure de zinc et d'amidon soluble ; l'acide nitreux met en liberté de l'iode, qui forme de l'iodure d'amidon, et l'on compare la coloration bleue obtenue avec celle que donne, dans les mêmes conditions, une solution d'acide nitreux de titre connu.

Pour que ce procédé fut rigoureux, il faudrait qu'une molécule d'acide nitreux mit en liberté une molécule d'iode, qui, au contact de l'amidon, produirait une quantité déterminée d'iodure d'amidon se révélant par une coloration bleue plus ou moins foncée, mais il n'en est pas ainsi, et M. Blanc s'est demandé si, dans la réaction de Trommsdorff, l'oxygène de l'air n'intervient pas pour oxyder l'oxyde azotique et régénérer l'acide nitreux, ce qui déterminerait une production continue d'iode libre et conséquemment un accroissement continu de la teinte bleue ; dans ce cas, la méthode de Trommsdorff ne présenterait aucune garantie au point de vue de son exactitude.

Pour vérifier cette hypothèse, M. Blanc a fait les expériences suivantes :

*Première expérience.* — Il a dissous 0 gr. 50 de nitrite de soude dans 800 cc. d'eau ; il a ajouté 20 cc. de  $\text{SO}^{\text{H}}_2$  au ving-

tième et 12 gr. d'iode de potassium et il a complété le litre; il a fait 16 prélèvements de 20 cc. de cette solution; dans l'un d'eux, il a dosé immédiatement l'iode libre, et il a procédé au même dosage dans les autres prélèvements, mais à des intervalles assez rapprochés et compris dans un laps de temps de près de 9 heures; la quantité d'iode libre mis en liberté par l'acide nitreux des 0gr.50 de nitrite de soude aurait dû être de 0gr.92; M. Blanc en a trouvé 1gr.397 dans le premier dosage, et cette quantité s'est accrue jusqu'à 4gr.445. La mise en liberté d'iode n'a cessé qu'au bout de 24 heures.

Si ce phénomène est vraiment dû à la diffusion des composés oxygénés de l'azote dans l'atmosphère, il semble qu'en plaçant en vase clos et avec de l'air les corps réagissant, on empêcherait la perte de produits nitreux; on observerait la production continue d'iode jusqu'à épuisement de l'oxygène de l'atmosphère du vase clos, et l'on constaterait une relation entre l'oxygène disparu et l'iode produit. Le mécanisme de la production continue de l'iode libre se trouverait ainsi déterminé d'une façon complète. C'est ce que M. Blanc a cherché à réaliser dans l'expérience suivante.

*Deuxième expérience.* — Il a pris une carafe pouvant être fermée par un bouchon traversé par un tube deux fois coudé à angle droit et relié avec la partie supérieure d'une cloche graduée plongeant dans le mercure; il a introduit dans cette carafe 100 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  normal, 900 cc. d'eau et 0gr.20 de nitrite de soude; plaçant la carafe horizontalement, il a introduit dans son col un tube à essais contenant 20 gr. d'iode de potassium, qu'il a fait tomber dans le liquide après avoir rebouché la carafe. La capacité de la carafe, du tube et de la cloche avait été déterminée, et le volume d'air enfermé dans l'appareil avait été trouvé de 1.684 cc. à la température de  $10^\circ$  et à la pression 760.

L'appareil ayant été laissé à lui-même, M. Blanc a vu de l'iode libre se produire et le mercure monter dans la cloche; au bout de 18 heures, sa hauteur au-dessus du niveau de la cuve restant stationnaire à 0m.13, M. Blanc a déterminé la quantité d'iode mis en liberté, ainsi que la quantité d'oxygène disparu. La quantité d'iode mis en liberté aurait dû être de 0gr.368 pour 0gr.20 de nitrite de soude; M. Blanc en a trouvé 7gr.747.

Le volume du gaz dans l'appareil était réduit à 1 323cc.7 à la fin de l'expérience, soit une diminution de 360cc.3 correspondant à l'oxygène disparu.

L'air enfermé dans l'appareil contenait théoriquement 353cc.6 d'oxygène, et la quantité d'iode pouvant être mise en liberté par l'intervention de ces 353cc.6 d'oxygène est théoriquement de 7gr.897, quantité voisine des 7gr.747 trouvés.

Donc, en vase clos, l'oxygène de l'air agissant sur une solution contenant de l'acide nitreux et de l'acide iodhydrique est

intégralement absorbé et régénère d'une façon continue de l'acide nitreux qui met de l'iode en liberté.

Ces faits montrent l'inexactitude absolue du principe de la méthode de Trommsdorff, avec laquelle on dose, non l'acide nitreux, mais l'oxygène de l'atmosphère.

*Troisième expérience.* — Prévoyant qu'on pourrait objecter qu'une solution d'iodure de potassium diffère beaucoup du réactif de Trommsdorff, M. Blanc a répété l'essai précédent avec ce réactif même, et il a observé le même phénomène, qui s'est seulement produit plus lentement.

*Quatrième expérience.* — On pourrait encore objecter que la production continue d'iode dans les expériences précédentes est due à l'action de l'oxygène de l'air sur l'acide iodhydrique, sans intervention des produits nitreux ; pour réfuter cette objection, M. Blanc a expérimenté sur un liquide ne contenant pas de nitrites et ayant la même composition que celui de sa première expérience. Le dosage de l'iode a été effectué d'heure en heure, et M. Blanc a constaté qu'en 11 heures, l'oxygène de l'air agissant sur l'acide iodhydrique n'avait mis en liberté que 0gr.0254 d'iode, quantité négligeable comparée aux quantités d'iode mis en liberté dans la première expérience.

La méthode de Trommsdorff est donc inexacte dans son principe.

*Méthode de Griess.* Cette méthode consiste à ajouter une solution de métaphénylène-diamine dans  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à la solution d'acide nitreux à titrer ; il se forme une matière colorante brune, le brun Bismark ou résuvine, dont on compare l'intensité avec celle que donne une solution contenant une quantité déterminée de nitrite de soude.

Dans la réaction qui a lieu, l'acide nitreux est totalement employé à la formation du diazoïque, sans laisser de résidu oxygéné susceptible d'en régénérer. Donc, *a priori*, la coloration produite ne doit pas varier après sa formation ; c'est ce qu'a vérifié M. Blanc par les deux essais suivants :

1° A un même volume de deux solutions faibles de nitrite de soude dont la teneur était dans le rapport de 1 à 2, il a ajouté 2 cc. d'une solution à 0,50p.100 de métaphénylène-diamine et 1 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  dilué. Après un contact d'un quart d'heure, il a soumis les deux liqueurs à des examens colorimétriques effectués d'heure en heure. Le rapport des colorations a constamment été de 1 à 2, même pendant la journée du lendemain.

2° Une solution faible de nitrite de soude a été traitée par le réactif de Griess, et la teinte obtenue a été comparée colorimétriquement avec celle d'une solution de brun Bismark du commerce, qui évidemment ne varie pas. Le rapport primitif de 1 à 3 est resté invariable pendant toute la journée dans laquelle l'essai était fait.

La coloration produite par le réactif de Griess ne variant pas avec le temps, ce réactif est préférable à celui de Trommsdorff pour le dosage des nitrites.

---

**Dosage du lactose dans le lait de femme.** — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1912). — En employant successivement le métaphosphate de sodium, puis l'acide acétique ou HCl, on peut obtenir avec le lait, même avec le lait de femme, un sérum limpide se prêtant au dosage du lactose par la méthode chimique. Il arrive quelquefois que certains laits, pauvres en albuminoïdes et riches en beurre, dans lesquels les corpuscules butyreux sont de petites dimensions, donnent un liquide difficile à clarifier et filtrant très lentement.

On peut éviter cet inconvénient en se servant, comme auxiliaire, d'une solution albumineuse, c'est-à-dire en renforçant la teneur du milieu en substances protéiques.

On prend un blanc d'œuf, séparé soigneusement du jaune; on l'agite dans un flacon de 250 cc. avec 150 cc. d'eau distillée et 3 cc. d'acide acétique cristallisable; on filtre, et c'est ce liquide qui sert à renforcer le lait en albuminoïdes; on en introduit 1 cc. dans un matras jaugé de 50 cc.; on ajoute 5 cc. du lait à analyser et 1 cc. 5 de solution de métaphosphate de sodium à 5 p. 100; on agite; on ajoute 0 cc. 2 d'acide acétique ou 0 cc. 3 d'HCl concentré, et l'on agite; on complète 50 cc., et l'on filtre en repassant le filtratum jusqu'à ce qu'il s'écoule limpide. Le liquide limpide ne contient aucune trace d'albuminoïde.

Ce procédé peut servir pour les laits d'ânesse et de jument.

---

**Sensibilité de la réaction Kastle-Meyer pour la recherche du sang.** — M. le Dr BENOIT (*Biologie médicale* de février 1912). — Voici les conclusions de ce travail :

« Au point de vue pratique, quelle est la valeur du réactif de Kastle-Meyer, en tant que réactif chimique du sang ?

« En médecine légale, la question ne saurait être discutée : attendu qu'elle n'est pas rigoureusement spécifique de l'hémoglobine, la réaction de Kastle-Meyer, comme, du reste, toutes les réactions dites colorées du sang, ne peut fournir au médecin légiste que des signes de *probabilité*, ou mieux de *possibilité*.

« Employée seule ou conjointement avec la réaction de Van Deen ou d'Adler, elle constitue, pour l'expert, une excellente épreuve d'orientation vers un diagnostic de certitude que pourront seuls fournir les excellents procédés microscopiques et spectroscopiques dont est pourvue la médecine légale.

« En clinique, on peut être moins catégorique; il est des cas, en effet, dans lesquels les procédés microscopiques ou spectro-

scopiques, dont on ne peut discuter la valeur scientifique, ne sont guère applicables.

« Dans l'urine, il est certes toujours possible, grâce à la centrifugation, de découvrir, en cas d'hématurie, quelques hématies intactes ou déformées. Dans les cas d'hémoglobinurie, où cette recherche peut se montrer négative, l'examen spectroscopique tranchera la question ; mais outre qu'il n'est guère sensible (1/10 000 d'après Hoppe-Seyler), le spectroscope ne peut facilement trouver place dans un laboratoire de clinique, restriction faite pour le spectroscope de poche, dont l'emploi mérite d'être vulgarisé.

« Loin du laboratoire, le praticien trouvera, dans le réactif phénolphtalique, un excellent procédé d'identification de l'hémoglobine dans une urine haute en couleur, ou dans le dépôt grisâtre ou noir observé dans l'urine au cours d'une néphrite aiguë.

« En coprologie, les réactions colorées du sang reprennent tous leurs droits . « La recherche directe des globules rouges au « microscope, dit Lévy, n'est pas recommandable. On a peine à « retrouver ces éléments déformés ou détruits par l'action des « sucs digestifs... Même dans les hémorragies notables, on ne les « reconnaît pas ».

« Si, d'autre part, on place devant la fente du collimateur d'un spectroscope une dilution aqueuse de matières fécales hématiques, on ne peut, en raison du trouble du milieu, observer les raies caractéristiques de l'hémoglobine ou de ses dérivés.

« Enfin, la méthode spectro-chimique, qui consiste à provoquer la formation d'hémochromogène et qui rend de si grands services en médecine légale, est, à notre avis, beaucoup trop longue et trop compliquée pour qu'on puisse songer à l'appliquer, en clinique, à la recherche des hémorragies occultes du tube digestif.

« C'est dans ces cas, où les procédés optiques sont inapplicables, que l'analyste doit avoir recours aux réactions dites colorées du sang, en ayant soin, toutefois, d'apporter dans l'application des réactifs appropriés les mêmes qualités d'observation que dans celle des procédés microscopique et spectroscopique.

« Parmi les réactions colorées du sang, dont les principales sont celles de Van Deen (gaïac), d'Adler (benzidine) et Kastle-Meyer (phénolphtaline), on choisira de préférence cette dernière, parce qu'elle est à la fois la plus sensible et la plus spécifique et qu'elle n'est, à l'inverse de la teinture de gaïac et de la benzidine, influencée ni par le pus, ni par la salive, ni par le suc gastrique, qui, grâce à l'acide chlorhydrique qu'il renferme, masque complètement la réaction de Van Deen.

L'usage du réactif phénolphtalique n'exclut d'ailleurs, ni celui

du microscope, ni celui du spectroscope, et l'on peut faire du reste aux procédés de recherche du sang les mêmes reproches qu'à ceux du sucre réducteur : de même que le réactif cupropotassique est réduit par nombre de substances autres que le glucose et que ce réactif altéré se laisse réduire sous la simple action de la chaleur, le réactif phénolphtalique est oxydé par des composés (du reste étrangers à l'organisme) autres que l'hémoglobine.

---

**Réaction de Russo au bleu de méthylène pour le diagnostic de la fièvre typhoïde.** — M. P. LEMAIRE (*Gazette hebdomadaire des sciences médicales de Bordeaux* du 17 mars 1912). — Russo a proposé, dans la *Riforma medica* du 15 mai 1905, pour le diagnostic de la fièvre typhoïde, d'ajouter, à 4 ou 5 cc. de l'urine du malade, 4 gouttes d'une solution aqueuse limpide au millième de bleu de méthylène pur. D'après Russo, l'urine des typhiques se colore en vert émeraude ou vert de menthe; cette réaction ne serait pas influencée par les médicaments ordinairement employés, et elle ne se produirait pas dans les autres maladies. La réaction aurait lieu à partir du deuxième ou du troisième jour de la maladie, et la coloration tendrait à diminuer au fur et à mesure que la maladie évolue vers la guérison.

Il résulte des essais faits par M. P. Lemaire que la réaction en question n'a rien de spécifique; elle se produit avec des urines de personnes bien portantes ou atteintes d'affections médicales ou chirurgicales diverses. Elle résulte simplement du mélange de la couleur jaune-rougeâtre de beaucoup d'urines avec la couleur bleue du réactif. Si l'on enlève à ces urines leurs pigments à l'aide du sous-acétate de plomb ou du noir animal, la réaction positive devient négative.

Si Russo a observé une coloration verte produite par le bleu de méthylène chez les malades atteints de fièvre typhoïde, c'est uniquement parce que l'urine de ces malades était relativement assez pigmentée.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Dosage de l'or, de l'argent et du platine.** — M. TREU-KNEV (*Métallurgie*, 1912, p. 103, d'après *Journ. of. Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 234). — La méthode suivante, entre des mains expérimentées, donne des résultats à 0,5 pour 1000.

0gr.5 d'alliage (s'il contient plus de 24p.100) ou 1gr. (si la proportion est inférieure) est mélangé avec de l'argent pur dans

la proportion de 10 d'argent pour 1 d'or et de platine ; on ajoute 3 à 15 gr. de plomb, et l'on coupelle le tout. Le poids du bouton donne l'argent (déduire l'argent ajouté), l'or et le platine. L'argent perdu pendant la coupellation est déterminé par des essais de contrôle.

Aucune quantité appréciable d'or ou de platine n'est perdue.

On fait le départ, sans aplatir, dans 25 cc. de  $\text{SO}_3\text{H}^2$  concentré, presque à l'ébullition, pendant 30 minutes. Le résidu cohérent est lavé, puis dissous dans l'eau régale ; la solution, évaporée à un petit volume, est diluée, et le chlorure d'argent filtré ; on ajoute au filtratum 15 cc. d' $\text{HCl}$  et 1 gr. de chlorhydrate d'hydrazine ; après une heure, en agitant de temps à autre ; l'or est filtré, calciné et pesé.

Comme parfois il peut contenir du platine, il est coupellé avec 5 à 8 fois son poids d'argent, puis on fait le départ avec  $\text{AzO}^3\text{H}$ . L'argent et le platine se dissolvent. On pèse l'or pur. Le platine est précipité de la solution par un excès d' $\text{AzH}^3$  ou de  $\text{KOH}$ , calciné et pesé.

P. T.

---

**La diméthylglyoxime, réactif très sensible des sels ferreux.** — M. P. SLAWIK (*Chemiker Zeit.*, 1912, p. 54). — Si l'on ajoute à une goutte d'une solution d'un sel ferreux un peu d'acide tartrique et 1 cc. d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime, comme on l'emploie pour l'essai du nickel dans l'acier, et si l'on sature ensuite à l'aide de l'ammoniaque, il se forme une coloration rouge. Cette réaction des sels ferreux dépasse en sensibilité toutes les autres, mais elle est moins stable, à cause de l'oxydation rapide de ces sels, et elle disparaît lorsque l'oxydation est complète. En y ajoutant des réducteurs, tels que le bichlorure d'étain, le zinc métallique, etc., on peut faire réapparaître la couleur. Le réactif ne peut pourtant pas être employé pour déceler des traces de sels ferreux seuls en présence de sels ferriques, parce que, par l'addition de l'ammoniaque en excès pour sursaturer la solution acide, le dégagement de la chaleur provoque l'oxydation des sels ferreux par l'oxygène de l'air, et le réactif reste sans effet.

A. B.

---

**Analyse des matières contenant du cuivre, du nickel et du cobalt.** — M. HARALD PEDERSEN (*Métallurgie*, 1911, p. 335, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 2167). — La prise d'essai, attaquée par  $\text{AzO}^3\text{H}$  fumant, est évaporée avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et séparée ensuite du résidu insoluble par filtration après addition d'eau. De la solution on précipite plusieurs fois le fer par l'ammoniaque, puis on électrolyse le cuivre précipité après addition de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ; on sépare le nickel et le cobalt par

électrolyse, en solution ammoniacale ; on dissout ces métaux sur la cathode par  $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré ; on évapore la solution à siccité ; on reprend par l'eau et un peu d' $\text{HCl}$ , et l'on précipite le métal avec la diméthylglyoxime.

E. S.

---

**Dosage du chrome et sa séparation d'avec le vanadium dans les aciers.** — M. J. R. CAIN (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1912, p. 17, d'après *Journ. of Soc. chem. Ind.*, 1912, p. 132). — L'auteur propose une méthode basée sur ce fait que le chrome et le vanadium peuvent être complètement précipités en quelques minutes par ébullition d'une solution ferreuse presque neutre avec du carbonate de baryum ou de cadmium ou de l'oxyde de zinc ou de la magnésie.

Le chrome et le vanadium sont ensuite séparés par précipitation du premier sous forme de chromate de plomb.

*Mode opératoire.* — Une certaine quantité de tournures, correspondant au plus à 0gr.06-0gr.07 de chrome, est dissoute dans un Erlenmeyer de 500 cc. à l'aide d' $\text{HCl}$  (10 cc. de  $\text{HCl}$  de densité 1,2 par gr. d'acier). La solution est diluée à 100-150 cc. avec de l'eau chaude, puis elle est presque neutralisée avec une solution saturée de carbonate de sodium ; on ajoute un léger excès d'une émulsion de carbonate de baryum ; on fait bouillir vigoureusement pendant 10 à 15 minutes, en additionnant de petites quantités de carbonate de baryum, par intervalles, sans pour cela employer un excès de plus de 1 à 2 gr. de ce sel ; on laisse reposer ; on filtre ; on lave 2 fois à l'eau chaude ; on incinère, puis on fait fondre pendant 20 minutes avec 2 gr. de carbonate de sodium et 0gr.25 de nitrate de potassium ; on reprend le produit fondu par l'eau bouillante ; on filtre, et la solution est traitée par 1 à 2 cc. d'eau oxygénée à l'ébullition pendant 5 à 10 minutes ; après refroidissement, la solution est agitée avec un excès d' $\text{AzO}^3\text{H}$  étendu de son volume d'eau dans un entonnoir à séparation, en laissant échapper l'acide carbonique ; on transvase ensuite ; on neutralise par la soude, et l'on traite par 2 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  dilué de son volume d'eau pour chaque 100 cc. de solution ; le chrome est alors précipité par addition de 20 cc. d'une solution de nitrate de plomb à 20 p.100 ; le précipité est filtré sur amiante, lavé trois ou quatre fois avec de l'eau froide, décomposé par  $\text{HCl}$  au quart, et le chrome est dosé par titrage avec une solution décimale de sulfate ferreux.

P. T.

---

**Dosage du fluor à l'état de fluorure de calcium.** — MM. G. STARCK et E. THORIN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 14). — On effectue normalement la précipitation du fluor à l'état de fluorure de calcium en présence d'un excès de carbonate

de soude, en raison de la nature du précipité qui ne permettrait pas une filtration correcte; il faut ensuite séparer le fluorure et le carbonate par les procédés connus; ce processus est long et ne donne pas des résultats impeccables. Les auteurs proposent de remplacer les ions carbonate par des ions oxalate; il ne faut plus alors qu'une seule filtration.

La solution de fluorure de sodium est additionnée d'une solution d'oxalate de sodium ou d'ammonium dont le titre est exactement établi au permanganate de potasse, en quantité telle que le précipité oxalique contienne des poids approximativement égaux de fluorure et d'oxalate; on acidule à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique, et l'on précipite à chaud par une solution de chlorure de calcium. Il ne reste plus qu'à terminer la filtration comme s'il s'agissait d'oxalate pur; on opère dans des tubes garnis d'amiante. Après lavage, le précipité est séché à 210° et pesé; on retranche le poids d'oxalate de calcium pour avoir celui du fluorure.

On s'est assuré de la constance de composition de l'oxalate de calcium desséché à 210°; à cette température, il a perdu toute son eau de cristallisation.

E. S.

---

**Présence et dosage du nickel dans le ferro-vanadium.** — M. H. SCHILLING (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 429, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1190). — Le ferro-vanadium de certaines provenances peut contenir du nickel dans la proportion de 0,9 à 2,85 p.100. Le dosage est nécessaire pour l'emploi de l'alliage à la préparation des aciers de qualité. Le procédé ci-après donne, d'après Brunck, des résultats exacts: 1 gr. de ferro-vanadium, finement pulvérisé, est dissous dans 30 cc. d'HCl (D = 1,12), oxydé par  $AzO^3H$  (D = 1,4) ajouté goutte à goutte; on évapore et l'on sèche jusqu'à destruction de tout le nitrate. Les oxydes restants sont dissous dans HCl (D = 1,12);  $SiO^2$  est filtré et lavé avec HCl dilué; le filtratum est additionné de 20 cc. de solution d'acide tartrique au cinquième, rendu faiblement ammoniacal et le nickel est précipité avec une solution alcoolique à 1 p.100 de diméthylglyoxime; après filtration sur un creuset de Neubauer et essorage, on lave à l'eau chaude, et l'on sèche au bain d'air à 110°. Le nickel-diméthylglyoxime contient 20,31 p.100 de nickel et est exempt de vanadium.

E. S.

---

**Dosage pondéral du nickel et du cobalt.** — M. L. DEDE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 430, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1077). — Dans la précipitation du nickel et du cobalt à l'état de sesquioxyde, il est avantageux d'employer, comme moyen d'oxydation, le persulfate de potassium au lieu de l'eau de

brome. On réussit ainsi facilement à obtenir des précipités exempts d'alcali, d'abord parce que la précipitation se fait mieux avec un très minime excès d'alcali, tandis qu'en employant l'eau de brome, la liqueur doit être fortement alcaline; ensuite parce que le précipité se forme à froid et se lave bien. L'ammoniaque et les sels ammoniacaux gênent la réaction et doivent d'abord être chassés en faisant bouillir avec la lessive de soude. Ce n'est que pour des solutions très diluées qu'il faut laisser à la précipitation une nuit pour s'effectuer; autrement elle est terminée en 1 à 2 heures.

E. S.

**Essai de l'hypophosphite de calcium.** — MM. E. RUPP et KROLL (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 901). — On dissout 1 gr. 50 de l'échantillon dans 500 cc. d'eau; on introduit 10 cc. de cette solution dans une fiole bouchée à l'émeri de 250 à 300 cc. avec 50 cc. d'une solution N/10 de bromate de potasse et autant de bromure de potassium, et l'on acidifie avec 10 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dilué; on bouche rapidement le flacon, et, après un repos d'une heure dans un endroit obscur, on ajoute 1 gr. d'iodure de potassium. Après avoir agité le flacon, dans le but d'absorber les vapeurs de brome, on laisse le mélange reposer pendant 1 à 2 minutes, et l'on titre l'iode mis en liberté avec la solution N/10 d'hyposulfite de soude. Du nombre de cc. de cette solution employés on retranche 30, et le restant, multiplié par 0,002126, donne la quantité d'hypophosphite de calcium contenu dans les 3 centigr. de substance employée.

A. B.

**Analyse des chlorates.** — M. V. BUTTLAR (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 428, d'après *Chem. Zeit.*, 1911, p. 1374). — Dans les procédés de Fleissner pour le dosage des chlorates, ou dans le procédé qui consiste à réduire au moyen de l'élément cuivre-zinc de Grove, il faut neutraliser la solution acide avant le titrage; on recommande généralement dans ce but le carbonate de calcium. V. Buttlar préconise l'hydroxyde de magnésium, qui présente les avantages suivants: 1<sup>o</sup> neutralisation immédiate; 2<sup>o</sup> inutilité de filtrer après neutralisation; 3<sup>o</sup> terme de la réaction reconnu sans indicateur; 4<sup>o</sup> le liquide ne donne pas de soubresauts à l'ébullition. La réaction faiblement alcaline de l'hydroxyde de magnésium ne gêne en aucune façon le titrage.

E. S.

**Dosage de la chaux dans l'eau de chaux.** — MM. TH. EKEKRANTZ et H. PALME (*Apotheker Zeit.*, 1911, p. 978). — Il est difficile de doser la chaux dans l'eau de chaux à cause du carbonate de chaux qui se forme sous l'influence de l'acide

carbonique de l'air. Les auteurs procèdent au dosage en renfermant l'eau de chaux dans un appareil mettant cette eau à l'abri de l'air. Ils ont commencé par préparer l'eau de chaux ; à cet effet, ils ont pris de la chaux hydratée, qu'ils ont lavée par décantation à dix reprises successives ; puis ils ont additionné le lait de chaux ainsi obtenu d'une certaine quantité d'eau ; ils ont laissé en contact pendant plusieurs jours, en ayant soin d'agiter fréquemment ; ils ont alors filtré dans un espace privé d'acide carbonique qui fait partie de leur appareil ; ils ont ajouté une quantité déterminée d'HCl décimormal, et ils ont titré l'excès d'acide à l'aide d'une solution décimormale de soude. Les chiffres ainsi obtenus sont toujours un peu plus faibles que ceux donnés par la pesée.

---

**Méthode rapide pour le dosage du soufre dans les résidus de blende.** — M. C. C. NITCHIE (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1912, p. 30-32, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 133). — Un gramme de l'échantillon pulvérisé est placé dans une nacelle, laquelle est introduite dans un tube en quartz fondu, chauffé environ à 1.000° par un four électrique.

On fait passer à vitesse modérée un courant d'air, privé d'acide carbonique, à travers le tube et un tube à potasse contenant une quantité mesurée (7 à 10cc.) de solution de NaOH titrée (1 cc. = 0gr.005 de soufre), diluée de manière convenable.

Les anhydrides sulfureux et sulfurique sont absorbés par l'alcali. Des fumées d'oxyde de zinc passent aussi, mais ne sont pas retenues de manière appréciable.

Quand ces fumées d'oxyde de zinc ont disparu complètement (après environ 6 minutes), on arrête le courant d'air, et la solution alcaline est titrée, en employant une solution sulfurique équivalente avec la phtaléine du phénol comme indicateur.

Le résultat obtenu de cette manière est ce que l'auteur appelle le *faux soufre*, c'est-à-dire le soufre qui, dans des conditions convenables, pourrait avoir été utilisé pendant le grillage.

En ajoutant à ce chiffre  $\frac{32}{56}$  du pourcentage de chaux (correspondant au soufre existant sous forme de sulfate de chaux), on obtient le soufre total.

P. T.

---

**Dosage du soufre dans les pyrites.** — M. A. HEEZKS (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 1). — Lorsqu'on dose le soufre par la méthode Dennstedt, telle qu'elle a été décrite par Hezks dans une première note (1), on opère la précipitation du sulfate de baryum qui contient des proportions élevées de sels

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 66.

alcalins; l'erreur qui résulte de cette circonstance est compensée. Toutefois on a cherché à éviter cette condition défavorable et à obtenir un mode opératoire donnant plus rapidement les résultats.

Au point de vue pratique, le procédé Dennstedt donne toujours un résultat en soufre utilisable plus élevé que celui qu'on obtient industriellement; il n'y a donc pas, d'après l'auteur, à craindre que ce résultat ne puisse devenir trop faible. Il propose de doser par le procédé de Raschig  $\text{SO}_2\text{H}^2$  contenu dans le carbonate de soude absorbant; cette méthode n'est pas gênée par la présence d'une grande quantité de sels alcalins.

Le grillage du minéral est effectué comme il a été dit dans la première note; il est recommandé de chauffer la partie du tube en arrière de la nacelle contenant la pyrite. Le contenu des nacelles à carbonate de soude est, après refroidissement, dissous dans l'eau chaude dans un bécber de 200 cc.; les nacelles elles-mêmes sont portées à l'ébullition trois fois dans l'eau légèrement acidulée par HCl; on réunit les liquides, qu'on additionne de quelques gouttes d'une solution bromée de bromure de potassium et qu'on acidifie par HCl; après expulsion du brome en excès à ébullition, on neutralise par la lessive de soude, de façon à rester faiblement acide au méthylorange.

Le liquide obtenu, dont le volume ne doit pas dépasser 140 cc., est refroidi et versé en agitant dans la solution de benzidine qui doit produire la précipitation; après dépôt du précipité, on décante sur un filtre le liquide surnageant, puis on fait passer le reste; on se sert, pour filtrer, d'une plaque filtrante de Witt garnie de papier et d'asbeste et placée dans un entonnoir de 200 cc.

On facilite la filtration par le vide et on lave le précipité.

Celui-ci est réparti dans 100 cc. d'eau, chauffé et titré avec la lessive de soude en présence de la phénolphtaléine. Pour pouvoir titrer facilement le sulfate de benzidine, il faut éviter qu'il s'agglomère; on y arrive en faisant prudemment l'essorage du précipité et en faisant en sorte que le liquide qui recouvre le précipité sur le filtre ne soit jamais entièrement aspiré. Il faut laver avec tout au plus 20 cc. d'eau.

Le point final de la neutralisation est atteint lorsque le liquide chaud, coloré en rouge faible par une goutte de soude en excès, conserve cette coloration sans changement après 5 minutes d'ébullition. Il ne faut employer que des vases en verre d'Iéna.

La solution de benzidine est préparée en dissolvant 28 gr. de chlorhydrate de benzidine pur (Merck), correspondant à 20 gr. de benzidine base, dans 1 litre d'eau en ajoutant quelques cc. d'HCl dilué. 100 cc. de cette solution filtrée, dilués à 1 litre, donnent le réactif prescrit par Raschig; on en emploie 150 cc. pour 0gr.1 de  $\text{SO}_2\text{H}^2$ .

Liquueur sodique : 1 cc. doit correspondre à environ 0 gr. 009 de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ .

L'auteur a essayé de réaliser ce que d'autres analystes ont déjà tenté, le dosage du soufre total par combustion, c'est-à-dire le soufre dosé par attaque à l'eau régale dans les pyrites. Dans ce but, on renforce l'action de l'oxygène en y mélangeant soit du peroxyde d'azote, soit un mélange d' $\text{AzO}^2$  et d' $\text{AzO}^3\text{H}$ ; dans ces conditions, on obtient des résultats plus forts que par l'emploi d'oxygène seul, mais on n'a jamais un chiffre aussi élevé que celui donné par l'attaque directe. L'emploi du brome avec l'oxygène n'est pas meilleur et gêne d'ailleurs le titrage de la benzidine par suite de la présence du bromure ferrique. La dilution de la pyrite avec la silice n'améliore pas le résultat.

L'auteur donne, comme conclusions générales de son étude, que le soufre *combustible* est dosé avantageusement dans les pyrites et les masses d'épuration de gaz par le procédé Dennstedt; la combustion se fait de préférence dans un tube de quartz.

Le dosage de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  formé est rapide et exact par le procédé volumétrique de Raschig; une analyse ne demande pas plus de 1 h. 1/4.

On ne peut pas doser de cette façon l'azote total.

(Laboratoire de chimie analytique de l'École supérieure technique de Vienne).  
E. S.

**Méthode pour la recherche et la séparation des sept colorants autorisés dans les substances alimentaires aux Etats-Unis.** — M. PRICE (*U. S. Dept. Agric. Bureau of animal. Ind.*, n° 180, juillet 1911, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 41). — Le tableau suivant donne le mode opératoire préconisé par l'auteur pour la recherche des colorants usités aux Etats-Unis. Toute couleur prohibée est rapidement décelée; son identification n'est pas essentielle.

Un essai préliminaire est fait sur la substance colorante pulvérisée, en agitant avec de l'eau, de l'alcool et  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , afin de déterminer s'il existe une ou plusieurs matières colorantes.

On emploie les réactifs suivants :

*Solutions de sulfate d'ammonium et solutions de chlorure de sodium chaudes, sursaturées, refroidies et laissées en contact avec les cristaux des deux sels.*

Elles sont agitées avant d'être utilisées.

*Solution de chlorure de calcium.* — 25 gr. de sel granulé dans 100 cc. d'eau.

*Ammoniaque diluée.* — 1 cc. dans 100 cc. d'eau.

*Acide acétique dilué.* — 5 cc. d'acide acétique cristallisable dans 95 cc. d'eau.

*Eau oxygénée à 3 p. 100.*

*Alcool à 95°.*

<p><b>Filtratum agité avec acétate d'éthyle</b></p>	<p>Résidu. — Dissous dans l'eau, acidifié avec l'acide acétique et agité avec éther.</p>	<p>La solution aqueuse est privée d'éther, saturée avec NaCl au bain-marie, refroidie, filtrée et lavée avec la solution sursaturée de NaCl, jusqu'à filtratum incolore.</p>	<p>Le précipité est dissous dans l'eau et agité avec trois portions successives d'acétate d'éthyle.</p>	<p>La solution aqueuse est chauffée au bain-marie pour chasser l'acétate d'éthyle; on refroidit et l'on dilue à 125 cc. avec de l'eau; 40 cc. de solution de chlorure de calcium sont ajoutés et le mélange est laissé en repos durant 15 minutes; 45 cc. de chlorure stanneux sont alors ajoutés, puis on agite jusqu'à destruction de la coloration bleue et l'on filtre.</p>	<p>Le précipité contient le <i>ponceau 3 R.</i>; on le lave avec la solution de chlorure de calcium jusqu'à disparition de la couleur bleue. On dissout dans AzH<sub>3</sub>, puis l'excès du dissolvant est chassé.</p>	<p>Ponceau 3 R.</p>
<p><b>L'acétate d'éthyle peut contenir une petite quantité de Jaune de naphthol S.</b> Cette solution est mise de côté.</p>	<p>L'éther contient de l'Erythroisine. Il est lavé avec de l'eau, puis agité avec AzH<sub>3</sub> diluée qui extrait l'érythroisine. On chasse excès d'AzH<sub>3</sub></p>	<p>La solution de NaCl est purifiée de ce sel par évaporation et reprise du résidu par l'alcool. Ce dernier est chassé et le résidu essayé pour <i>Vert jaunâtre S. F.</i></p>	<p>L'acétate d'éthyle est lavé avec la solution sursaturée de NaCl, puis agité avec de l'eau pour extraire l'<i>Orange I</i></p>	<p>Le filtratum est traité par l'eau oxygénée qui donne une coloration bleu foncé en présence de l'acide sulfuro-indique.</p>	<p>Acide sulfo-indigotique.</p>	<p>Ponceau 3 R.</p>
<p><b>Amaranthine.</b></p>	<p>Erythroisine.</p>	<p>Jaune naphthol S</p>	<p>Vert lumière S. F. jaunâtre.</p>	<p>Orange I.</p>	<p>Acide sulfo-indigotique.</p>	<p>Ponceau 3 R.</p>
<p><b>L'acétate d'ammonium contient de l'amarantine,</b> qui est extraite avec l'acétone. On ajoute de l'eau à la solution acétonique et on chasse l'acétone.</p>	<p>La solution acétonique est lavée avec solution sursaturée de NaCl; on ajoute de l'eau, et l'acétone est chassée au bain-marie. La solution aqueuse est acidifiée avec l'acide acétique, puis agitée avec alcool amylique, qui extrait les traces d'<i>Orange I</i>. La solution aqueuse pure d'alcool amylique est essayée pour <i>Jaune naphthol S.</i></p>	<p>La solution de NaCl est purifiée de ce sel par évaporation et reprise du résidu par l'alcool. Ce dernier est chassé et le résidu essayé pour <i>Vert jaunâtre S. F.</i></p>	<p>L'acétate d'éthyle est lavé avec la solution sursaturée de NaCl, puis agité avec de l'eau pour extraire l'<i>Orange I</i></p>	<p>Le filtratum est traité par l'eau oxygénée qui donne une coloration bleu foncé en présence de l'acide sulfuro-indique.</p>	<p>Acide sulfo-indigotique.</p>	<p>Ponceau 3 R.</p>

*Chlorure stanneux.* — 30 gr. d'étain granulé exempt de fer, dissous dans 125 cc. d'HCl ( $D = 1,19$ ); la solution est diluée à 250 cc. et filtrée sur de l'amiante; le filtrat est ensuite mélangé avec 250 cc. d'HCl ( $D = 1,124$ ) et 500 cc. d'eau.

On triture environ 0 gr. 2 de l'échantillon avec la solution de sulfate d'ammonium sursaturée; le mélange est filtré et lavé avec cette solution jusqu'à disparition de la coloration rouge.

P. T.

---

**Sur la richesse du vin en composés azotés.** —

MM. F. SCHAFFER et E. PHILIPPE (*Travaux de chimie analytique et d'hygiène*, publiés par le service sanitaire fédéral, 1912, p. 4).

— Les auteurs ont cherché à compléter la documentation actuelle sur les composés azotés du vin; malheureusement les procédés analytiques qu'ils ont employés ne sont pas toujours, comme on le verra plus loin, exempts de critique.

*Azote total.* — 100 à 200 cc. de vin sont concentrés directement dans le ballon Kjeldahl, puis additionnés de sulfate de potassium, de sulfate de cuivre anhydre et de 25 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentré; on termine comme pour les dosages ordinaires.

*Combinaisons azotées non dialysables.* — Bien que la dialyse ne soit pas, les auteurs le disent eux-mêmes, un procédé bien certain de séparation et de caractérisation des matières azotées, ils ont fait une série d'essais en dialysant dans une cartouche en parchemin végétal 100 cc. de vin; l'opération s'effectue dans un courant d'eau et est poursuivie jusqu'à disparition du sucre et de l'acidité, ce qui, pour des vins ordinaires non sucrés, est obtenu en 2 jours. Toutefois, en ce moment, la dialyse des matières azotées n'est pas terminée; si on la prolonge, on continue à perdre des produits azotés. Le dosage sur le vin dialysé se fait comme celui de l'azote total.

Dans certains cas, on a ainsi dosé l'azote ammoniacal et amidé; la présence de ces combinaisons en quantité notable se rapporte à des phénomènes de fermentation anormale.

*Dosage de l'ammoniaque.* — 100 cc. de vin sont distillés avec de la magnésie fraîchement calcinée. Ce procédé donne des résultats erronés (trop élevés) toutes les fois qu'on se trouve en présence de composés amidés, ce qui est le cas général pour les liquides d'origine végétale (1).

*Amides.* — 100 cc. de vin sont portés à l'ébullition avec 5 cc. d'HCl pendant 1 heure 1/2 au réfrigérant à reflux; on dose l'ammoniaque formée par distillation avec la magnésie, et l'on retranche du résultat le titre en ammoniaque préexistante; natu-

(1) Voir à ce sujet : E. SELLIER, Dosage de l'ammoniaque dans les produits végétaux (*Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie*, 1902, t. XX, p. 407 et 649; voir aussi t. XXI.)

rellement le dosage est faussé si ce dernier titre est lui-même inexact.

*Combinaisons azotées précipitables par l'alcool.* — On a cherché, en effectuant ce dosage, à trouver un moyen de précipitation permettant de déterminer approximativement les mêmes combinaisons que dans l'opération de la dialyse décrite plus haut. Il n'y a rien dans l'article qui soit une justification de cette prétention ; on signale que l'alcool précipite, outre l'acide tartrique et ses sels, des corps pectiques, des corps albuminés, les albumoses, les peptones, des combinaisons azotées mal connues, des acides aminés et des amides ; rien n'indique comment ces corps se comportent à la dialyse. On a seulement constaté que, dans beaucoup de cas, on précipite moins de produits azotés qu'on n'en trouve dans le vin dialysé ; la présence des acides du vin paraît diminuer, quoique dans une très faible mesure, la quantité d'azote précipité par l'alcool ; le vin neutralisé donne plus d'azote précipitable. Pour ce dosage, on opère comme suit :

200 cc. de vin sont neutralisés à la soude (1) et additionnés de 400 cc. d'alcool à 95° ; on agite, puis on laisse reposer pendant une nuit ; on filtre ; on lave à l'alcool, puis on traite le précipité par le procédé Kjeldahl.

Les auteurs reproduisent les résultats qu'ils ont obtenus sur un assez grand nombre de vins analysés. Il en ressort tout d'abord que l'azote total des vins naturels n'est jamais inférieur à 0 gr. 4 par litre. Cette constatation, jointe aux autres résultats de l'analyse, peut servir aux conclusions à tirer de l'ensemble ; cependant certains produits artificiels et des coupages ont parfois moins de 0 gr. 4 d'azote total par litre. On n'a pas constaté de diminution d'azote dans les vins modérément tannisés. La teneur en azote ammoniacal et amidé oscille dans des limites assez larges, aussi bien pour les vins naturels que pour les produits artificiels et sans qu'on ait pu fixer sous quelles influences.

Le rapport de l'azote total à l'azote des combinaisons précipitables par l'alcool est généralement plus fort dans les vins naturels que dans les produits artificiels, tels que vins de marcs ou de raisins secs ; cependant il y a des exceptions qui font que ce rapport ne peut pas être utilisé d'une façon sûre et générale pour les appréciations. Ce rapport est le même pour les vins tannisés que pour les vins naturels. La pasteurisation paraît faire baisser la teneur en azote précipitable par l'alcool.

E. S.

---

**Dosage des acides gras libres dans les graisses en présence de savons alcalins ou alcalino terreux.** — M. D. HOLDE et J. MARCUSSON (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911,

(1) Les auteurs ne disent pas avec quel indicateur.

p. 1.945). — Après une étude complète de l'influence que peut exercer l'hydrolyse des savons, les auteurs préconisent le mode opératoire suivant : 10 gr. de graisse sont dissous dans 50 cc. d'un mélange de neuf volumes de benzine et un volume d'alcool absolu, à l'ébullition, au réfrigérant à reflux ; on filtre s'il est nécessaire, et on lave avec un peu de mélange benzo-alcoolique. Le filtratum est agité dans un entonnoir à séparation avec 30 cc. d'alcool à 50°, et l'on titre après addition d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 p.100 jusqu'à coloration rouge de la couche inférieure.

Pour les graisses dites *kalypto*, à point de fusion élevé, et qui contiennent des proportions importantes de savons alcalins et alcalino-terreux, on emploie, au lieu des 50 cc. du mélange benzo-alcoolique ci-dessus, 100 cc. d'un mélange contenant 8 volumes de benzine et 2 volumes d'alcool absolu ; on ajoute, s'il est nécessaire, 10 cc. d'alcool pour avoir une meilleure dissolution ; pour la suite, on opère comme il est dit ci-dessus.

E. S.

**Dosage du savon dans les graisses consistantes.** — M. W. BOCKERMANN (*Chem. Zeit.*, 1911, p. 1066). — Le dosage du savon dans les graisses consistantes est, d'après D. Holde, assez long et compliqué. Suivant ce procédé, on titre d'abord l'acide gras libre, puis l'acide total après décomposition du savon par HCl dilué. La différence entre les deux résultats donne l'acide gras combiné au savon. La nature de la base du savon est déterminée dans la solution chlorhydrique. Pour déterminer la nature de l'acide gras, on transforme celui-ci en savon soluble dans l'alcool, et, par agitation avec l'éther de pétrole, on sépare l'huile non saponifiable de l'acide gras saponifié ; après expulsion de l'alcool et décomposition du savon par un acide minéral, on détermine l'indice de saponification, et, de ce dernier, on déduit le poids moléculaire d'après la formule  $m = \frac{56160}{v}$ . La teneur en savon

se calcule d'après la formule  $\frac{m_s \cdot m_f}{s}$ , dans laquelle  $m_s$  représente le poids moléculaire du savon,  $m_f$  le poids de la quantité équivalente d'anhydrique sulfurique et  $s$  la quantité d'acide gras combiné au savon en (SO<sup>3</sup>).

Comme le montre cette courte description, l'analyse est longue. Dans beaucoup de cas, et surtout dans les laboratoires industriels, le procédé suivant a été employé avec avantage. Après détermination de l'acide gras libre, et si l'on n'est pas en présence d'un excès considérable d'huile grasse, on mélange dans une fiole d'Erlenmeyer 2 gr. de graisse avec 50 cc. de potasse N/10 et 50 cc. d'alcool absolu ; on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie au réfrigérant à reflux, ce qui fait passer le savon dans la

solution alcoolique ; après refroidissement, on ajoute 40 cc. d'éther de pétrole : on agite fortement, et l'on transvase le tout sans lavage dans un vase spécial en forme de poire et à long col, puis on laisse déposer. On pipette 20 cc. du liquide limpide dans une fiole pesée, et l'on évapore au bain d'huile à 140° jusqu'à consistance épaisse. Le poids du résidu, multiplié par 100, donne la quantité p.100 d'huile insaponifiable ; la différence entre 100 et cette quantité donne la teneur en savon.

N. B.

**Dosage de l'hexaméthylène-tétramine (urotropine) dans l'urine.** — M. F. SCHROETER (*Archiv. f. experim. Pathol. und Pharmacie*, 1912, p. 164). — On ajoute, à 1 litre d'urine, d'abord 10 cc. d'acide acétique à 25 p.100, puis, après avoir agité, 80 à 120 cc. d'une solution de sublimé saturée à 30°. Cette solution doit être en excès ; on laisse déposer le précipité pendant 6 à 12 heures ; on filtre et on lave avec de la solution de sublimé ; le précipité est introduit ensuite dans un matras contenant 10 à 15 cc. d'une solution concentrée de chlorure de sodium ; après vive agitation, on laisse digérer pendant 1/4 d'heure environ au bain-marie, et l'on filtre après refroidissement complet ; au liquide filtré on ajoute par petites portions une solution de potasse à 20 p.100 jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité d'oxyde de mercure ; après avoir laissé déposer le précipité, on filtre, et l'on décompose le liquide filtré par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré et quelques grains de sulfate de cuivre selon la méthode de Kjeldahl. Il faut avoir soin d'employer un excès de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Après la distillation et le titrage habituel, on multiplie par 0,0035 le nombre de cc. de la solution N/10 d'acide pour avoir la quantité d'urotropine.

**Recherche des iodures dans l'urine.** — M. S. HOLMGREN (*Berliner klinische Wochenschrift*, 1911, p. 857). — On laisse tomber sur un papier buvard blanc, à l'aide d'une pipette, 0 cc. 1 d'eau oxygénée, puis, au milieu de la tache humide produite, une égale quantité d'acide chlorhydrique à 25 p.100, enfin environ 0 cc. 2 de l'urine à essayer. Si l'urine contient de l'iode, il se produit un anneau bleu.

A. B.

**Dosage du camphre dans l'alcool camphré par l'hydroxylamine.** — M. H.-C. FULLER (*American Journal of Pharmacy*, 1912, p. 40). — Le camphre synthétique étant inactif sur la lumière polarisée, on ne peut pas compter sur les indications du polarimètre pour doser le camphre, attendu qu'on peut se trouver en présence d'un mélange de camphre synthétique et de camphre naturel. L'auteur propose une méthode de dosage

consistant dans l'emploi de l'hydroxylamine. On prend 25 cc d'alcool camphré dans une fiole d'Erlenmeyer de 100 cc.; on les additionne de 2 gr. de bicarbonate de soude, puis de 35 cc. d'une solution d'hydroxylamine préparée en faisant dissoudre 20 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans un mélange de 30 cc. d'eau et 125 cc. d'alcool absolu; on fait bouillir à reflux pendant 2 heures; lorsque le mélange est refroidi à 25°, on ajoute 6 cc. d'HCl; on verse le mélange dans un flacon jaugé de 500 cc.; on lave la fiole avec de l'eau qu'on ajoute au liquide contenu dans le flacon jaugé, et l'on complète 500 cc.

On filtre alors 50 cc. du mélange, auxquels on ajoute un peu de méthylorange; on neutralise l'acide minéral par une solution de soude normale; on ajoute de la phénolphatéine, et l'on dose le chlorhydrate d'hydroxylamine avec une solution de soude décimale.

D'autre part, on procède à un dosage semblable sur 25 cc. d'alcool non camphré.

On retranche le nombre de cc. de soude employée dans ce dernier dosage de celui qui a été constaté dans le premier, et la différence représente la soude correspondant à l'hydroxylamine combinée au camphre. 1 cc. de soude correspond à 0 gr. 01509 de camphre.

---

**Procédé pour séparer l'amidon du glycogène dans le saucisson.** — M. BAUR et POLENSKE (*The Analyst*, 1911, p. 501). — Afin de doser l'amidon dans le saucisson, on se sert d'une solution alcoolique de potasse; mais le glycogène est précipité en même temps que l'amidon; on peut les séparer en utilisant la propriété que possède le sulfate d'ammoniaque de dissoudre plus facilement le glycogène que l'amidon.

On prend donc 0 gr. 50 de mélange d'amidon et de glycogène précipité par la solution alcoolique de potasse; on dissout ce mélange dans 30 cc. d'eau; on ajoute 11 gr. de sulfate d'ammoniaque pulvérisé; l'amidon est précipité: au bout d'une demi-heure, on filtre; on lave avec une solution de 11 gr. de sulfate d'ammoniaque dans 30 cc. d'eau; le filtratum, dont le volume est d'environ 30 cc., est dilué avec cinq fois son volume d'eau et additionné de 500 cc. d'alcool; le glycogène est ainsi précipité; on le filtre; on le lave avec l'alcool dilué, puis avec l'alcool absolu; on dessèche et l'on pèse.

---

**Dosage de l'hydrastine dans l'extrait fluide d'hydrastis.** — M. A. W. VAN DER HAAR (*Pharmaceutisch Weekblad*, 1912, p. 329). — On fait bouillir 10 gr. de l'extrait avec 20 cc. d'eau jusqu'à réduction du poids de la masse à 10 ou 11 gr.; on ajoute 1 cc. 5 d'HCl, et, après refroidissement, on complète avec de l'eau le poids de 20 gr.; on agite avec 1 gr. de talc et l'on

filtre; on prélève 40 cc. du filtratum, qu'on verse dans une fiole de 100 cc.; on agite pendant une minute avec 4 cc. d'ammoniaque à 10 p.100 et 25 cc d'éther; on ajoute ensuite 25 cc. d'éther de pétrole et 1 gr.50 de gomme adragante; après avoir agité jusqu'à clarification du liquide, on prélève 40 cc., qu'on évapore à siccité dans une fiole tarée, et l'on dessèche jusqu'à poids constant. Le poids du résidu doit être d'au moins 80 milligr. L'auteur a toujours obtenu par ce procédé des résultats constants.

A. B.

---

**Scammonées.** — C. W. BALLARD. — On peut différencier la scammonée du Mexique (*Ipomœa orizabensis*) de la scammonée vraie par les réactions suivantes :

Le bichromate de potasse colore en rouge-orangé l'émulsion de scammonée vraie; la résine du Mexique donne la même réaction, mais la coloration devient rapidement brun sale.

L'ammoniaque donne, avec la scammonée vraie, une coloration jaune, tandis que la résine du Mexique donne un précipité.

---

**Essai Iodométrique de l'acide benzoïque.** — M. le Dr E. REMY (*Pharmaceutische Zeit.*, 1914, p. 921). — On procède de la façon suivante : on dissout l'acide benzoïque dans 30 cc. d'alcool à 50°, et l'on ajoute à cette solution de 5 à 10 cc. d'une solution aqueuse d'iodure de potassium et d'une solution d'iodate de potassium à 5 p.100 chacune. Une certaine quantité d'iode, équivalente à l'acide benzoïque, est mise en liberté, et on la titre avec une solution d'hyposulfite de sodium en présence de l'empois d'amidon.

Pour employer ce procédé dans les analyses alimentaires, il faut préalablement isoler l'acide par les procédés habituels.

A. B.

---

**Teneur du lait en fer.** — MM. EDELSTEIN et CSONKA (*Pharmaceutical Journal*, 1912, 1, p. 353). — On indique en général une teneur de 4 à 15 milligr. de fer par litre pour le lait de vache. Le lait de vache recueilli dans des vases en verre donne réellement de 0,04 à 0,07 milligr. par litre.

La différence entre ces résultats provient de ce que le lait est habituellement recueilli dans des récipients qui peuvent lui céder du fer. Le lait humain ne renferme que le tiers ou la moitié de la quantité trouvée dans le lait de vache.

A. D.

## BIBLIOGRAPHIE

**Chimie analytique**, par le Dr F. P. TREADWELL, professeur à l'Institut polytechnique de Zurich, traduit de l'allemand par Ed DURINGER et St. GOSCINNY, chimistes. — Tome II : *Analyse quantitative*. — 1 vol. de 802 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 12 fr. — Nous avons signalé la publication, en octobre 1910, du tome I (*Analyse qualitative*) de la traduction française de la *Chimie analytique* de Treadwell.

Voici comment M. le professeur Urbain s'exprime dans la préface qu'il a consacrée au tome II de cet ouvrage.

« Un livre nouveau était nécessaire. Ce livre devait être écrit par un savant spécialisé dans les questions d'analyse, mais possédant en outre une très haute culture générale. C'est ce livre que j'ai l'honneur de présenter au public français. Son auteur, M. Treadwell, qui est un savant universellement apprécié, est professeur de chimie analytique à l'Institut polytechnique de Zurich, qui est l'un des centres les plus en vue de l'activité scientifique actuelle. Le livre de M. Treadwell, dont le succès a été considérable et qui a été déjà traduit dans la plupart des langues, est par excellence un livre d'enseignement, mais c'est aussi un livre d'une haute valeur pratique, dans lequel l'auteur a su, avec un esprit critique très judicieux, rassembler dans un ensemble cohérent les meilleures méthodes tant anciennes que nouvelles. Et, à ce point de vue, ce livre s'adresse aussi aux spécialistes. Le traité d'analyse de M. Treadwell est donc une œuvre originale à un double titre. Il fixera pour de longues années l'état et les tendances de la science analytique moderne. En en donnant une très fidèle traduction, MM. Düringer et Goscinny rendent aux étudiants et aux chimistes français un très réel service, et j'espère que le livre de M. Treadwell deviendra classique en France comme il est déjà à l'étranger. »

**Eaux douces et eaux minérales**, par F. DIENERT, chimiste-expert près les tribunaux, chef du service de la surveillance des eaux d'alimentation de Paris. (Ch. Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : 6 fr. — L'auteur expose d'abord quelques notions hydrogéologiques, puis fixe très heureusement les limites dans lesquelles les analyses chimiques et bactériologiques sont susceptibles de déceler les contaminations dans les eaux. Cet exposé apporte des notions nouvelles sur ce sujet et montre la nécessité, pour atteindre ce but, de faire fréquemment appel à des techniques spéciales décrites dans l'ouvrage.

Les méthodes analytiques relatives à la chimie des eaux sont largement exposées. Toute l'analyse des éléments minéraux normaux et anormaux, celle des gaz, si importante pour les eaux minérales, sont passées en revue en se tenant étroitement dans la forme du manuel pratique.

A noter une modification de la technique des dosages de la chaux et de la magnésie et une appropriation aux eaux de la méthode de G. Bertrand pour le dosage de l'acide borique et du zinc.

Pour l'étude et le prélèvement des eaux de forages profonds, à

signaler un ingénieux appareil qui ouvre et referme le flacon de prise à la profondeur où l'on veut faire le prélèvement.

Une partie des méthodes d'analyses physiques apporte un aperçu nouveau sur cette branche récemment ouverte aux investigations pratiques des analystes. Parmi les principales, citons la recherche et le dosage des matières fluorescentes à l'aide du photomètre de l'auteur, la résistivité électrique, la radio-activité et l'étalonnage des appareils servant à ces deux mesures, les dosages de la chaux, de la magnésie et de l'acide sulfurique par les méthodes de volumétrie physico-chimique.

Puis sont exposées les recherches bactériologiques et micrographiques, parmi lesquelles on remarque un mode de numération rapide du *bacterium coli*.

Les méthodes d'investigation sur le terrain comportent la description des grandes expériences de circulation souterraine (fluorescéine, levure, etc.).

L'interprétation des résultats, le contrôle des analyses, la classification des eaux minérales et des tableaux réunissant la composition des principales sources françaises et étrangères terminent la partie technique de cet ouvrage.

Un appendice rassemble les extraits des lois, décrets et règlements relatifs aux eaux douces et minérales, ainsi qu'un exposé rapide des législations étrangères sur le même sujet.

**Bulletin scientifique et Industriel Roure-Bertrand, de Grasse.** — Le numéro d'avril de cet intéressant bulletin est divisé en trois parties, dont la première (travaux scientifiques) contient un procédé de dosage du géraniol dans l'essence de citronnelle, une étude botanique de deux cyprès et des notes sur les essences de cyprès, de panais, d'ache des marais et de carotte. La deuxième partie est une revue industrielle, et la troisième partie une revue des travaux scientifiques récents sur les parfums et les huiles essentielles.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Emploi de la cellophane pour envelopper les substances alimentaires.** — Nous publions ci dessous un rapport présenté par le Dr Bordas au Conseil supérieur d'hygiène publique de France et approuvé par cette assemblée dans sa séance du 29 janvier 1942, relativement à l'emploi de la *cellophane* pour envelopper les substances alimentaires. Cet avis du Conseil supérieur d'hygiène avait été demandé par M. le ministre de l'Agriculture, qui avait été consulté par M. Chapuis, fabricant de ce produit, sur la question de savoir s'il pouvait utiliser le produit en question pour l'usage ci-dessus indiqué.

« La *cellophane* est une pellicule de cellulose pure ; on l'obtient industriellement en précipitant le *cellulosyl-disulfocarbonate de soude* ou *xanthate cellulosique de soude* par les acides ou par certains sels.

« Pour sa fabrication, on emploie de la pâte de bois blanchie et

purifiée; en faisant agir la soude caustique, on obtient de l'alcali-cellulose, et cet alcali-cellulose est ensuite traité par le sulfure de carbone.

« Le xanthate de soude ainsi obtenu est ensuite dissous dans l'eau distillée, puis abandonné pendant un certain temps au mûrissement.

« La cellulose est précipitée par les acides et les sels minéraux, soit à l'état de fils, soit à l'état de bandes, suivant les usages auxquels on destine ce produit.

« Dans la préparation de la soie artificielle, par exemple, les solutions xanthiques de cellulose sont poussées sous pression au travers d'orifices capillaires dans des bains coagulants au sortir desquels les filaments obtenus sont étirés et recueillis sur des bobines.

« Pour la fabrication continue des pellicules cellulosiques, les usines de Thaon (Vosges) emploient le procédé Brandenburger, qui consiste à coaguler immédiatement la solution aqueuse cellulosique à sa sortie d'une trémie de distribution, à l'aide, par exemple, d'une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque.

« La pellicule ainsi formée est immédiatement plongée dans un bain plus ou moins concentré de chlorure de sodium, afin d'enlever les impuretés qu'elle contient, lesquelles consistent principalement en sulfures et polysulfures alcalins, qui, d'après Heltzer, colorent souvent la viscosse.

« De là, et sans que la pellicule subisse un long contact avec l'air atmosphérique, elle se rend dans un troisième bain formé par un acide minéral dilué avec de l'eau.

« La concentration de ce bain varie suivant la durée du séjour de la pellicule, son épaisseur et la température.

« Au contact de l'acide minéral, le xanthate cellulosique de soude, si l'on est parti de la viscosse, est décomposé, et il se forme de la cellulose insoluble dans l'eau. Au sortir de ce dernier bain acide, la pellicule de cellulose est lavée à l'eau froide, puis à l'eau chaude.

« La cellophane est une pellicule transparente, qui se fabrique en toutes épaisseurs, depuis 1 millimètre jusqu'à 2/10 de millimètre.

« Les échantillons qui nous ont été soumis consistent en deux échantillons incolores dénommés *Emerosine* et *Cellafine*, et deux échantillons colorés en jaune appelés *Saphyrine* et *Libellula*.

« Ces derniers spécimens sont teints en jaune par des catéchines diamines, composés de la benzidine diazotée avec du phénol ou de l'acide salicylique ou par des amidonaphtols sulfonés et du benzol diamidé ou triamidé.

« Nous n'avons pu vérifier la nature exacte de la matière colorante employée pour teindre la *Saphyrine* et la *Libellula*. Néanmoins, nous avons constaté que la *Saphyrine* abandonne très facilement à l'eau sa matière colorante et qu'un mouchet de soie se colore rapidement en jaune d'or.

« La cellophane appelé *Libellula* laisse passer peut-être un peu moins facilement sa matière colorante, mais celle-ci est soluble dans l'eau et colore la soie.

« Au point de vue chimique, la cellophane ne présente rien de bien particulier; les cendres sont insignifiantes.

« Afin d'assouplir la pellicule, on a employé des quantités très faibles de glycérine et de glucose, sauf pourtant dans la *Libellula*, qui ne contient pas de glucose.

« La cellophane est donc, comme nous l'avons dit, un produit fabriqué avec la cellulose pure; elle brûle comme le ferait du papier lorsqu'on l'allume; elle est inéxplosible, puisqu'elle n'est pas nitrée; elle est neutre, sans odeur ni saveur. Elle est inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau même bouillante; on peut l'aseptiser puisqu'elle supporte sans altération un séjour de trois quarts d'heure, en milieu humide, à une température de 150 degrés.

« Elle est, par contre, attaquée par les acides ou les alcalis concentrés, ainsi que par la liqueur de Schweitzer; elle est imperméable aux odeurs et n'est pas modifiée par le contact des corps gras.

« La cellophane est un produit qui est appelé, d'après la notice qui nous est soumise, à remplacer l'étain dans la chocolaterie, la charcuterie, la confiserie, les bonbons aux fruits, les nougats et les pains d'épices; pour remplacer les boyaux dans la fabrication des saucissons, cervelas; pour protéger les bouchons dans le bouchage des eaux minérales et des vins; pour l'emballage des matières grasses, des bougies, des savons, des pommades, des cosmétiques, des onguents, des mastics, etc.

« Etant donnée la composition chimique du produit appelé *cellophane*, il est bien certain que cette matière peut sans inconvénients remplacer les papiers d'étain, très perméables et souvent alliés au plomb, se substituer aux papiers, vieux journaux, vieux livres servant à l'emballage des matières alimentaires, papiers qui ne sont pas toujours à l'abri de toute critique.

« Nous considérons que ce serait un heureux progrès de voir utiliser les pellicules de cellophane de préférence aux boyaux, quelquefois bien sommairement nettoyés, dans la confection de certains produits de la charcuterie.

« La pratique, l'usage, démontreront si ces applications sont non seulement économiques, mais si elles répondent aux exigences variées des différentes industries alimentaires pour lesquelles on préconise l'emploi de la cellophane.

« Quoi qu'il en soit, en nous plaçant uniquement au point de vue qui nous intéresse ici, c'est-à-dire au point de vue hygiénique, nous pouvons dire que la cellophane peut être employée, non seulement sans inconvénients, mais même souvent avec avantage, pour envelopper les matières alimentaires.

« Nous concluons donc en disant que le Conseil supérieur d'hygiène ne s'oppose pas à l'emploi de la cellophane pour envelopper les matières alimentaires, mais en attirant pourlant l'attention du ministre de l'Agriculture sur certains inconvénients que peuvent présenter la *cellophane jaune*, dite *Saphyrine* et *Libellula*, puisque ces dernières variétés de pellicules sont susceptibles, dans certains cas, de céder leur matière colorante à des produits alimentaires qui ne doivent pas, de par les règlements, être colorés artificiellement. »

---

**Prix de 500 francs du Groupement des fabricants de vernis à décerner à l'auteur du meilleur mémoire sur les méthodes d'analyse des matières premières employées dans la fabrication des vernis gras et à l'alcool.** — I. Le concours est ouvert entre tous les chimistes français. Les manuscrits devront être adressés au siège du Groupement,

12, place des Vosges, avant fin décembre 1912. Ils seront examinés par une Commission composée de 5 membres, 3 membres du Groupement et deux membres étrangers au Groupement. La Commission sera présidée par le président du Groupement. Le prix pourra être décerné dans la séance de février 1913.

II. Les mémoires devront indiquer sur quelles considérations les auteurs se sont appuyés pour recommander les méthodes qu'ils préconisent. Il sera tenu le plus grand compte des appréciations basées sur les expériences personnelles et de la simplicité des procédés à degré égal de précision.

III. Les méthodes analytiques indiquées comporteront l'examen des matières suivantes :

A) Huiles de lin, de Chine, de ricin (examen de la pureté, recherche des huiles étrangères par des méthodes physiques ou chimiques).

B) Dissolvants volatils (white spirit, benzine, alcools, etc., à l'exception de l'essence de térébenthine).

C) Résines (au point de vue de la détermination rapide des espèces pour lesquelles l'examen superficiel est insuffisant et au point de vue de la recherche de la pureté de la gomme-laque).

IV. Les concurrents trouveront au siège du Groupement tous les renseignements complémentaires dont ils pourraient avoir besoin.

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

**A CÉDER** Laboratoire de chimie dans une grande ville du Midi, s'adresser aux initiales F. B. au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

**INGÉNIEUR CHIMISTE** 29 ans, très bon analyste, ex chef de fabrication et directeur dans diverses industries, recherche situation en France ou à l'étranger. S'intéresserait volontiers dans laboratoire ou industrie chimique. S'adresser C. F., 24, rue Lazare-Carnot, à Saint-Étienne-du-Rouvray (Seine-Inférieure).

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Marche systématique pour l'analyse des métaux blancs contenant du cuivre, de l'antimoine, de l'étain, du plomb, du fer et du zinc,

Par M. R. KOPENHAGUE, ingénieur-chimiste.

Une prise d'essai de 2 gr. est attaquée dans une capsule de porcelaine par 30 cc. du mélange suivant ( $\text{AzO}^3\text{H}$ , 800 cc. ; eau, q. s. pour 1.000 cc.) ; après attaque, on porte à l'ébullition ; on évapore à siccité au bain de sable ; on reprend par 20 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; on laisse agir à froid pendant quelque temps ; on ajoute 25 cc. d'une solution de nitrate ammonique à 120 gr. par litre, puis on reporte à l'ébullition, qu'on maintient pendant 10 minutes ; après refroidissement, on filtre (sur papier Schleicher et Schull n° 589, bande bleue) ; on lave soigneusement avec la solution chaude suivante :

$\text{AzO}^3\text{H}$ . . . . .	40 cc.
Ammoniaque . . . . .	30 cc.
Eau q. s. pour . . . . .	1000 cc.

On obtient ainsi une première séparation :

(a) Un précipité d'acides stannique et antimonique plus ou moins souillés de traces de cuivre, de plomb et de fer ;

(b) Une solution contenant : cuivre, plomb, fer et zinc.

(a) A l'aide de la pissette, on rejette le précipité dans une fiole conique de 500 cc., sans percer le filtre ; on ajoute un fort excès d'ammoniaque, et l'on fait passer un courant d' $\text{H}^2\text{S}$ . A la faveur du sulfure d'ammonium naissant, les oxydes d'étain et d'antimoine se dissolvent, ainsi qu'une faible quantité du cuivre retenu par les acides stannique et antimonique ; on laisse reposer ; on filtre en se servant du filtre ayant primitivement contenu les oxydes ; on lave avec une solution étendue de sulfure d'ammonium jaune paille. Le faible précipité resté sur filtre (sulfures de cuivre, de plomb et de fer) est dissous dans un peu d'acide nitrique bromé ; on chasse le brome par la chaleur, et l'on réunit la solution obtenue à la solution (b).

La solution sulfo-alkaline est évaporée à siccité au bain de sable ; on reprend par 100 cc. d'une solution de chlorate de potasse à 50 gr. pour 1.000 ; on ajoute 35 cc. d' $\text{HCl}$  fort ; on porte au bain-marie ; on évapore de nouveau à siccité ; on

JUILLET 1912.

reprend par 8 cc. d'HCl, 150 cc. d'eau et 25 gr. d'oxalate d'ammoniaque; on chauffe à l'ébullition; on transvase dans une fiole conique, et, dans le liquide maintenu à une température de 95°, on fait passer un courant d'H<sup>2</sup>S pendant 2 heures; le sulfure d'antimoine se précipite avec la faible quantité de sulfure de cuivre qu'avait dissoute le sulfure d'ammonium; l'étain reste en solution. Au liquide presque bouillant, on ajoute un peu de sulfate d'ammoniaque; on agite; on filtre rapidement, et on lave avec une solution saturée à froid d'acide oxalique chargée d'H<sup>2</sup>S et contenant du sulfate d'ammoniaque et HCl; le précipité est chassé dans un becher et traité par 20 cc. d'une solution de potasse à l'alcool à 15 p. 100; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que les sulfures deviennent noirs, puis on filtre; le sulfure d'antimoine, en totalité contenu dans la solution potassique, en est reprécipité par addition ménagée d'HCl en très léger excès; on filtre; on lave à l'eau bouillante privée d'air par ébullition prolongée; on redissout le précipité dans HCl additionné d'un peu de chlorate de potasse; on évapore à siccité au bain-marie; on reprend par HCl et l'eau; on ajoute 5 cc. d'une solution d'iode de potassium à 40 p. 100 et 5 cc. de sulfure de carbone; on titre avec une solution d'hyposulfite de soude contenant 41 gr. 330 de ce sel par litre. 1 cc. de cette solution équivaut à 0 gr. 01 de Sb. . . . . ANTIMOINE.

La solution stannoso-stannique est portée à l'ébullition et électrolysée suivant les instructions de Hollard et Bertiaux . . . . . ETAIN.

(b) La solution est évaporée jusqu'à fumées blanches en présence de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>. Le plomb est dosé à l'état de PbSO<sup>4</sup>. . . . . PLOMB.

Dans la liqueur séparée du plomb, on ajoute 20 cc. d'HCl fort et l'on dilue à 350 cc.; on porte à l'ébullition; on précipite par H<sup>2</sup>S le cuivre à l'état de sulfure; on filtre; on rejette le précipité; le filtratum est peroxydé, et le fer est précipité par l'ammoniaque; le précipité d'hydrate de fer est redissous, et le fer est dosé volumétriquement. . . . . FER.

La liqueur ammoniacale est acidulée par l'acide formique; on revient à très faible alcalinité par l'ammoniaque, et l'on précipite le zinc par le sulfure d'ammonium; le sulfure filtré est, par calcination, converti en oxyde et pesé. . . . . ZINC.

*Dosage du cuivre.* — On attaque 2 gr. de métal par 50 cc. d'AzO<sup>3</sup>II au demi; on chasse les vapeurs

nitreuses par ébullition ; on étend à 300 cc., et l'on électrolyse sans s'occuper du dépôt d'acides stannique et antimonique ; l'électrolyse terminée, on redissout le cuivre dans 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2 + 20 \text{ cc. d'AzO}^3\text{H}$  ; on étend à 300 cc. et l'on électrolyse de nouveau avec une intensité de 0 a. 8 . . . . . **CUIVRE.**

A titre d'exemple, voici les résultats obtenus avec un alliage fabriqué de toutes pièces :

	Pesé	Trouvé	Différence
Cuivre . . .	25,00	24,98	— 0,02
Plomb . . .	5,00	4,88	— 0,12
Etain . . .	61,00	61,10	+ 0,10
Antimoine. .	8,65	8,68	+ 0,03
Zinc . . .	0,25	0,20	— 0,05
Fer . . .	0,10	0,12	+ 0,02
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,96	

**Sur le dosage des sulfates en solution par la volumétrie physico-chimique,**

PAR MM. ALBERT BRUNO et P. TURQUAND D'AUZAY.

Il y a quelques années, MM. P. Dutoit et Duboux ont eu l'idée d'appliquer les méthodes physico-chimiques à l'analyse des vins, et leurs premiers travaux à ce sujet ont fait l'objet en 1908 de deux communications à l'Académie des sciences.

La technique opératoire proposée par ces auteurs consiste à additionner de baryte N/4 un volume connu de vin, à déterminer, au moyen de l'appareil figuré ci-contre, la conductivité après chaque addition de baryte et à construire avec les valeurs ainsi obtenues une courbe représentative.

Cette courbe présente plusieurs points singuliers, dont un minimum qui, théoriquement, correspond à la précipitation totale des sulfates en solution.

En appliquant cette technique à de nombreux vins français, comparativement avec la méthode pondérale, nous avons constaté que la concordance précitée est en défaut dans les trois quarts des cas. Nous avons eu l'explication de ce phénomène en étudiant systématiquement, par les mêmes procédés, des solutions connues renfermant de l'acide sulfurique, du sulfate de potasse, du bitartrate de potasse, de l'acide tartrique et de l'acide malique, soit purs, soit à l'état de mélange.

Il est curieux d'observer tout d'abord que, si le bitartrate en solution simple donne une courbe d'allure exclusivement ascendante,

les acides tartrique et malique, dans les mêmes conditions, en fournissent une qui montre une première branche descendante, par conséquent un minimum, variable avec la nature et la quantité d'acide en solution, et qui ne correspond évidemment pas à une précipitation de sulfate de baryum.

D'autre part, les divers cas où se produit une précipitation de  $\text{SO}^2\text{Ba}$  peuvent se grouper de la manière suivante :

I. *La courbe ne présente pas de minimum* — C'est le cas d'une solution simple de sulfate neutre de potassium où le terme de la précipitation est alors marqué par l'intersection de deux droites ascendantes.

II. *La courbe présente un minimum.* — C'est ce qui a lieu dans tous les autres cas que nous avons envisagés, qui peuvent se grouper comme suit :

1° Le minimum correspond *effectivement et exclusivement* à la précipitation totale avec :

a. L'acide sulfurique en solution simple ;

b. L'acide sulfurique en présence du bitartrate.

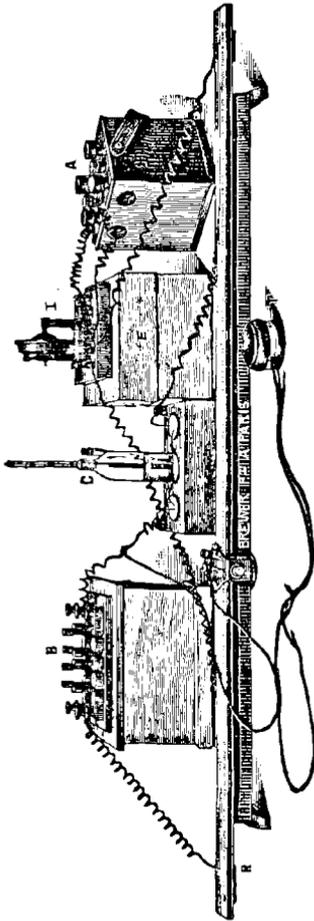
La courbe est alors formée de trois droites, dont la première descendante.

2° Le minimum ne correspond *jamais* au terme de la précipitation avec :

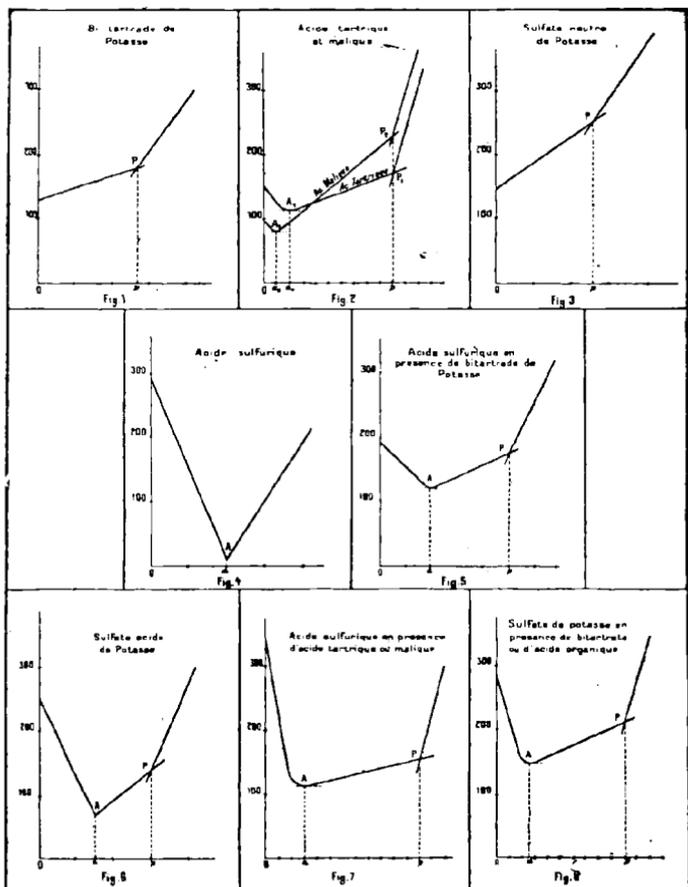
c. Le sulfate *acide* de potassium en solution simple ;

d. L'acide sulfurique en présence d'acide tartrique ou malique.

Dans le premier cas *c*, le minimum concorde avec la précipitation de la moitié de l'acide sulfurique en solution ; il est donc *toujours antérieur* à la précipitation totale.



Dans le second cas *d*, le minimum est *toujours* *postérieur* à cette précipitation, et nous avons démontré que la saturation de l'acide organique n'a lieu qu'après celle de l'acide sulfurique.



3<sup>o</sup> Enfin, le minimum peut coïncider avec la précipitation totale dans le cas du sulfate de potassium, neutre ou acide, en présence de bitartrate ou d'acides organiques, mais ce n'est là qu'une circonstance purement fortuite, sur laquelle on ne peut fonder aucune conclusion ferme. Le minimum peut, en effet, coïncider avec la précipitation totale, comme il peut lui être antérieur ou postérieur; cela dépend des proportions des éléments en présence, et le minimum est avant tout fonction des équilibres complexes qui s'établissent au sein des solutions.

Ces conclusions subsistent entièrement lorsque, au lieu d'opérer

en milieu aqueux, on précipite en liqueur légèrement alcoolisée (8 ou 10 p.100 d'alcool en volume).

Le cas particulier des vins rentre donc dans ceux du paragraphe II, 3<sup>o</sup>, où, comme nous l'avons vu, la présence de bitartrate ou d'acides organiques vient influencer le dosage physico-chimique des sulfates, alors que, d'après les vérifications très exactes que nous avons faites, elle ne modifie en rien leur dosage gravimétrique.

Ainsi sont expliqués les écarts qui existent fatalement entre les résultats de la méthode physico-chimique et ceux de l'analyse ordinaire, par précipitation et pesée du sulfate de baryum.

Ces écarts, qui ont été trouvés 80 fois sur 100 supérieurs à deux centigrammes de sulfate de potasse par litre, montrent que la méthode des conductibilités, appliquée au dosage des sulfates dans les vins, ne comporte aucune certitude de précision, au moins dans sa technique actuelle, c'est-à-dire avec l'emploi exclusif de la baryte comme agent de réaction.

---

### **Nouveau procédé de dosage de la caféine,**

Par M. G. COSTES, ingénieur-chimiste.

L'industrie de la décaféination des cafés prenant une certaine extension, un procédé d'analyse de la caféine donnant rapidement des résultats exacts conviendrait particulièrement aux usines décaféinant les cafés, pour le contrôle journalier de leur fabrication.

La méthode que je propose est basée sur les observations suivantes :

1<sup>o</sup> L'acide sulfurique concentré détruit une grande partie des matières organiques qui accompagnent la caféine dans l'extraction de celle-ci par les procédés habituels d'analyse.

2<sup>o</sup> Un poids déterminé de caféine pure, chauffé durant 3 heures à 100<sup>o</sup> dans un grand excès de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, se retrouve intégralement lorsqu'on étend d'eau, qu'on neutralise et qu'on épuise au moyen du chloroforme.

3<sup>o</sup> Si l'on ne neutralise pas, on ne retrouve la plus grande partie de la caféine qu'en employant des doses massives de chloroforme.

*Mode opératoire.*— Dans une capsule en porcelaine de 1/2 litre, prendre 20 gr. de café décaféiné moulu ; ajouter 15 à 20 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pur à 66<sup>o</sup> Baumé ; faire 3 épaissements à l'eau bouillante (200 cc., 150 cc. et 100 cc. environ) ; évaporer le liquide filtré et

neutraliser ; faire 3 épuisements au chloroforme (50 cc., 35 cc. et 30 cc.) ; distiller le chloroforme ; purifier le résidu ; peser.

*Variante pour l'industrie.* — Ne pas neutraliser ; faire les épuisements au chloroforme avec 100 cc., 100 cc. et 75 cc.

*Variante pour l'expertise.* — Après la pesée de la caféine purifiée, faire le dosage de l'azote et calculer la caféine pure en multipliant le poids de l'azote par 3,464.

*Remarques.* — Cette méthode convient aussi bien aux cafés naturels (verts ou grillés) qu'à tout autre produit renfermant de la caféine. Pour les cafés naturels, on prend 5 gr. de produit moulu et 5 cc. d'acide sulfurique.

La quantité de 20 gr. suffit pour un café renfermant de 0,2 à 0,3 p.100 de caféine. Pour des cafés ne contenant que 0,1 p.100 de caféine, il faudrait davantage de produit.

Voici des résultats obtenus sur un même café décaféiné :

Méthode Granval et Lajoux, caféine purifiée. . .	0,24 p.100
Méthode Hilger et Juckenack, caféine purifiée . .	0,25 —
— café pur (dos. d'azote)	0,20 —
Méthode Costes, pour laboratoire, caféine purifiée.	0,30 —
— pour expertise, caféine pure. . .	0,23 —
— pour essais industriels, caféine purifiée . . . . .	0,22 —

Ces analyses ont été faites en présence de M. le docteur Weil, expert-chimiste assermenté de Strasbourg, qui a analysé le même café décaféiné en employant la méthode Hilger et Juckenack et a autorisé l'auteur de la présente méthode à citer les résultats ci-dessus.

Je crois intéressant de signaler que la méthode pour essais industriels m'a donné plusieurs fois des résultats extrêmement concordants avec la méthode pour expertise. Cela tient à ce que la caféine purifiée, obtenue par n'importe quelle méthode, renferme rarement plus de 90 p.100 de caféine pure déterminée par dosage de l'azote. Comme, d'autre part, la méthode pour essais industriels extrait de la caféine en milieu acide, c'est-à-dire incomplètement, il se produit une compensation qui s'est trouvée bien équilibrée dans les six analyses de café décaféiné que j'ai faites suivant la variante pour l'industrie.

*Quelques détails.* — (A) L'acide sulfurique est ajouté par petites portions, en agitant après chaque addition. La masse se gonfle ; il se forme des agglomérations spongieuses, et il se dégage de l'acide sulfureux.

On met 10 à 15 minutes environ au bain-marie ou dans une

étuve à 100°, tandis que, d'autre part, on amène à l'ébullition l'eau d'une pissette de 1 litre ; cette eau est maintenue bouillante tant que les épuisements aqueux ne sont pas terminés.

(B) On verse 200 cc. environ d'eau bouillante dans la capsule ; on maintient l'ébullition pendant 10 minutes ; on filtre rapidement (sur filtre plissé), en recevant le filtratum dans une capsule en porcelaine de 1/2 litre contenant une quantité de soude caustique insuffisante pour neutraliser tout l'excès d'acide. Le filtratum est évaporé à feu modéré sur un bec Bunsen ; on remet la matière à épuiser dans la première capsule en porcelaine, en y ajoutant le filtre, qu'on déchire en morceaux ; on fait bouillir pendant 5 minutes avec 150 cc. environ d'eau bouillante ; on filtre rapidement, en recevant le filtratum dans la capsule qui est sur le bec Bunsen ; on fait de même un troisième épuisement avec 100 cc. environ d'eau bouillante.

Le filtratum total est rendu alcalin par un léger excès de carbonate sodique ; on concentre à 200 cc. environ, ce qui doit être rapidement obtenu ; on refroidit ; on s'assure que le tournesol donne une réaction alcaline. S'il y a un dépôt, on filtre (toujours rapidement) sur filtre plissé.

(C) Les trois épuisements au chloroforme ont lieu dans une boule à décantation.

On ne distille pas tout le chloroforme ; on en laisse 3 ou 4 cc., qui servent à transvaser la caféine dans une capsule en verre à bec ; on enlève toute la caféine à l'aide de deux lavages avec 1 ou 2 cc. de chloroforme ; on purifie de suite cette caféine en ajoutant dans la capsule 2 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 66° et en la plaçant pendant 10 minutes sur le bain-marie ; on ajoute de l'eau avec précaution en quantité suffisante pour pouvoir filtrer, ce qu'on fait cette fois sur un tout petit filtre sans pli ; on lave 5 ou 6 fois avec très peu d'eau bouillante ; on alcalinise légèrement avec de l'ammoniaque ; on refroidit et l'on épuisse au chloroforme (25 cc., 20 cc. et 15 cc.) dans une boule à brome. Les liqueurs chloroformiques sont reçues dans une capsule en verre tarée à bec et évaporées sur le dessus d'un bain-marie (80° environ). Lorsqu'il ne reste presque plus de chloroforme, on met un liège entre le dessus du bain-marie et la capsule pour éviter toute projection ; lorsque la totalité du chloroforme est évaporée, on place la capsule directement sur le bain-marie (à 100° environ) ; on sèche pendant une 1/2 heure et l'on pèse. Tout ce qui précède exige de 4 à 6 heures.

(D) Quelles que soient la blancheur du produit séché et la beauté des cristaux obtenus, on n'a guère plus de 93 p. 100 de

caféine pure. On détermine la caféine pure par dosage de l'azote. Pour cela, on dissout dans l'acide sulfurique pur à 66° la caféine pesée ; on verse la solution dans un matras Kjeldahl, et on lave la capsule en verre avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  jusqu'à concurrence de 20 cc. ; on ajoute 5 gr. de sulfate de potasse, et l'on continue comme d'habitude. Le dosage de l'azote exige 1 heure.

---

**Sur les impuretés de l'oxyde de zinc. Procédé d'examen rapide des peintures à base d'oxyde de zinc,**

PAR M. KOHN-ABREST.

Sur la demande de différents groupements, et notamment sur celle du Comité de vigilance pour l'application de la loi de 1909 prohibant l'usage de la céruse dans la peinture en bâtiment, nous avons entrepris différentes recherches sur les impuretés de l'oxyde de zinc et le dosage rapide de ces impuretés dans les peintures.

L'oxyde de zinc commercial contient presque toujours du plomb provenant des minerais qui ont servi à sa fabrication. Les proportions de plomb qu'on trouve dans l'oxyde de zinc sont parfois extrêmement faibles (quelques dix-millièmes), mais généralement, dans les oxydes de zinc dont le prix est suffisamment bas pour permettre son emploi industriel, elles atteignent quelques centièmes (3 à 4 p.100).

Le plomb se trouve dans l'oxyde de zinc sous différents états : l'oxyde très pur renferme des traces de *carbonate de plomb*. Dans les autres, le plomb est surtout sous forme de sulfate plus ou moins basique.

On peut se demander, lorsqu'il s'agit de définir commercialement le blanc de zinc, c'est-à-dire le maximum de substances étrangères qui peuvent y être tolérées, s'il y a lieu de tenir compte de l'état sous lequel se trouve le plomb qui souille l'oxyde de zinc. En d'autres termes, doit-on tolérer des échantillons d'oxyde de zinc dont les impuretés sont constituées par des sels de plomb qui, comme le *sulfate de plomb* sont réputés insolubles, pour n'exclure que ceux qui renferment de l'oxyde ou du carbonate de plomb ?

Pratiquement, il n'y a pas de sels de plomb insolubles. Le sulfate de plomb lui-même se dissout assez bien dans les liquides qui dissolvent les carbonates de plomb. Voici, à ce sujet, un tableau de différentes solubilités du *sulfate de plomb* déterminées par M. Ogier (1) :

(1) *Traité de chimie toxicologique*, p. 362 (O. Doin, 1899).

100 gr. d'eau distillée en dissolvant . . . .	0gr.004
— d'eau salée à 1 p.100 en dissolvant . . .	0gr.011
— d'eau salée à 5 p. 100 en dissolvant . . .	0gr.108
— d'acide chlorhydrique à 1 p.100 en dis- solvant . . . . .	0gr.178
— de solution de pepsine à 5 p.100 avec 0,1 d'HCl en dissolvant . . . . .	0gr.0017

MM. Ogier et Brouardel, disent, d'autre part, que l'état physi-  
que du sulfate de plomb influe beaucoup sur sa solubilité dans  
les liquides variés.

Dans l'*acide nitrique étendu*, la solubilité du sulfate de plomb  
est également très notable. Ainsi, à 17°, 0gr.01 de sulfate de  
plomb se dissout rapidement dans 10 cc. d'une solution à 10 p.100  
d' $AzO^3H$ .

J'ai fait différents essais pour apprécier la solubilité du sulfate  
de plomb en présence de l'oxyde de zinc. Plusieurs mélanges  
d'oxyde de zinc et de sulfate de plomb ont été traités à froid par  
 $AzO^3H$  étendu. En partant, dans chacun de ces essais, de 0gr.20  
d'un mélange d'oxyde de zinc pur avec respectivement 1, 2, 3, 5,  
7 et 10 p.100 de sulfate de plomb, on constate que la dissolution  
de l'échantillon est totale à 17° dans 10 cc. d'une solution d' $AzO^3H$   
au dixième, tant que la proportion de sulfate de plomb dans le  
mélange n'excède pas 7 p.100 environ.

Enfin, d'autres essais ont été effectués sur des échantillons  
d'oxyde de zinc impur, dans lesquels le plomb, à l'état de sulfate,  
provient des impuretés des minerais de zinc. Un de ces échantil-  
lons renfermait ainsi 3,30 p.100 de plomb. Dans les conditions  
ci-dessus définies, la prise d'essai s'est entièrement dissoute.

J'ajouterai que, dans tous les essais effectués, la dissolution  
réelle du sulfate de plomb a été vérifiée par des dosages dans les  
solutions du plomb et de l'acide sulfurique.

Bien que l'étude complète des solubilités d'une substance soit  
difficile et longue, je conclurai, en m'appuyant sur tout ce qui  
précède, et notamment sur les travaux de M. Ogier, qu'il n'y a pas  
lieu de faire de distinction entre les sels de plomb qui constituent  
les impuretés de blanc de zinc commercial lorsque celles-ci ne  
dépassent pas 7 p. 100. Dans ces limites, il n'y a pas de sels de  
plomb insolubles. Qu'importe si le plomb existe à l'état de carbo-  
nate, de sulfate ou de sous-sulfate, pourvu que ses proportions  
ne dépassent pas celles admises par les règlements.

La définition du blanc de zinc commercial se trouve donc très

simplifiée ; il ne s'agit que d'établir la proportion de plomb tolérable, et à titre transitoire seulement, en attendant différents perfectionnements des industries du blanc de zinc, c'est-à-dire jusqu'à ce que le blanc de zinc pur soit suffisamment économique.

En admettant que cette proportion de plomb, actuellement tolérable, soit de 3 p. 100, il convient de tenir à la disposition de tous ceux qui sont chargés d'appliquer les règlements un procédé d'examen rapide des peintures au blanc de zinc. Ce procédé devra permettre de déceler les faibles proportions de plomb formant les impuretés du blanc de zinc commercial. Il est évident qu'il devra permettre aussi de reconnaître les proportions plus fortes qui résulteraient d'une addition plus importante de céruse ou de sulfate de plomb au blanc de zinc.

*Procédé d'examen rapide.* — J'ai cherché à réaliser un procédé d'essai rapide, basé sur une réaction différente de celle du sulfure de sodium.

On sait que l'oxyde de zinc est soluble dans un excès de liqueur ammoniacale, dans les mélanges d'ammoniaque, de chlorhydrate et de carbonate d'ammoniaque. M. Tambon, en 1907, a signalé un intéressant procédé de laboratoire pour l'analyse des peintures, basé sur cette propriété. Il traite les mélanges d'oxyde de zinc, de sulfure de zinc, de sels de plomb, de baryte, par une mixture des trois solutions ammoniacales ; l'oxyde de zinc seul se dissout ; il suffit de filtrer et de peser les sels insolubles. Pour les peintures en pâte, M. Tambon propose le dégraissage préalable au moyen du sulfure de carbone, puis le traitement du résidu comme il vient d'être dit.

Dans le procédé que je propose, tout se passe comme si le plomb avait été amené sous un même état, quelle que soit son origine, avant d'être mis en contact avec des réactifs ammoniacaux.

Ce procédé est le suivant :

1. *Peintures en couches appliquées sur des murs.* — Faire une prise d'essai de 0gr.35 à 0gr.40 de peinture ; l'introduire dans une capsule de nickel ; l'arroser de 1 à 2 cc. d'une solution à 15 p. 100 de nitrate d'ammoniaque et chauffer la capsule en la maintenant au moyen d'une pince ou d'un support dans la flamme d'un bec de gaz ou d'une lampe à alcool. La calcination est très rapide ; au bout de deux minutes environ, les cendres restant dans la capsule sont exemptes de charbon ; on les introduit ensuite dans un tube de verre de 15 cc. de capacité, dont une extrémité est étirée et bouchée ; on ajoute 12 cc. du réactif suivant :

Solution d'ammoniaque à 22° B <sup>é</sup> . . . . .	100 cc.
Solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 20 p. 100 (1)	100 »
Solution de carbonate d'ammoniaque à 20 p. 100. . . . .	100 »

Après bouchage du tube, on agite à différentes reprises pendant quelques minutes.

Si la peinture est à base d'oxyde de zinc, tout se dissout ; s'il y a des mélanges de sels de plomb, de baryte (2), du sulfure de zinc mélangé avec l'oxyde, il reste un louche ou un précipité selon les proportions de substances étrangères existant dans l'oxyde de zinc.

Il est bon, après les premières constatations, d'abandonner les tubes pendant quelque temps ; les résultats qu'on obtient alors sont plus accentués.

*Peintures en pâtes.* — S'il s'agit de peintures en pâtes ou peu délayées, on suivra la même méthode, en diminuant toutefois la prise d'essai : 0gr.03 de matière suffisent.

*Mélanges d'oxyde en poudre.* — Sans calciner, prendre 0gr.20 de poudre et procéder à l'essai du réactif ammoniacal. *Exemple :*

Oxyde de zinc + 1 p. 100 de céruse . . . . .	louche net
— + 2,5 — . . . . .	louche très net
— + 5 — . . . . .	précipité immédiat

Si l'on désire obtenir des résultats plus précis, ce qui, dans la pratique courante, n'est pas nécessaire, on fait une pâte avec les poudres et 20 p. 100 d'huile, et l'on procède comme il a été dit plus haut ; les indications obtenues sont alors plus rapides et plus accentuées.

*Observations.* — La prise d'essai sera d'autant plus grande que les proportions d'impuretés à déceler seront plus faibles, mais elle ne devra pas, dans les conditions ci-dessus énoncées, dépasser 0gr.5. L'échelle de comparaison devra être établie en conséquence, c'est-à-dire que les tubes témoins seront préparés avec des quantités de mélanges d'oxydes répondant à celles qu'on obtiendra sur place (3).

On pourra se munir ainsi de quelques tubes de comparaison

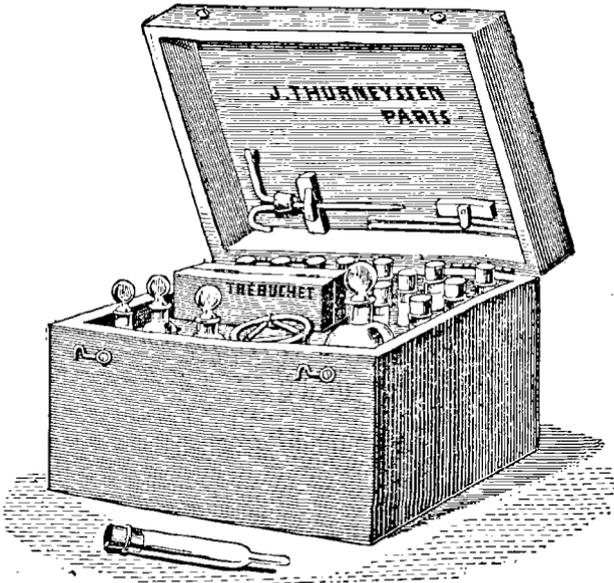
(1) Ce réactif a déjà été préconisé par M. Tambon, *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. II, 1907, p. 825, pour l'analyse des mélanges d'oxydes et des peintures.

(2) Au cours de la calcination, grâce à l'addition de nitrate d'ammoniaque, on ne réduit pas le plomb à l'état métallique ; cependant, il faut faire remarquer que, s'il existait dans la peinture du sulfure de zinc, une partie de celui-ci serait transformée en oxyde ou échapperait à l'examen.

(3) Les oxydes employés à cet effet devront être obtenus par calcination de pâte convenablement préparée.

contenant chacun une certaine quantité d'oxydes dont les proportions d'impuretés varieront d'un tube à l'autre (par exemple, prendre des mélanges d'oxydes de zinc à 1, 2, 3, 5 p.100 de céruse); nous estimons que les quantités d'oxydes témoins à introduire dans les tubes de comparaison et qui répondent à celles qu'on aura à examiner sur place sont de 0gr.20 pour 0gr.40 de peinture grattée sur un mur, ou pour 0gr.3 de peinture en pâte un peu délayée.

D'ailleurs, s'il fallait être un peu plus précis, rien n'est plus facile, avec un trébuchet portatif, que de prendre une quantité d'oxyde témoin égale à celle des cendres laissées par la calcination d'une peinture.



Nécessaire de M. KOHN-ARREST pour l'examen rapide des peintures.

A ce propos, il faut faire observer que cet examen rapide des peintures n'est pas un procédé de laboratoire.

Dans les cas douteux, l'analyse chimique sera nécessaire, mais, grâce à cet examen rapide, l'opérateur sera renseigné sur l'utilité qu'il y a de prélever un échantillon aux fins d'analyse chimique. Il pourra cependant fréquemment se prononcer sur les peintures qu'il aura à examiner en reconnaissant immédiatement celles qui sont à base d'oxyde de zinc commercial, c'est-à-dire dont les impuretés ne dépassent pas les limites tolérées par les règlements.

*Examen complémentaire.* — Après un repos prolongé, les louches et les précipités se séparent du liquide et viennent s'agglomérer au fond des tubes.

On peut alors, à l'aide d'une pipette mobile, décanter le liquide et traiter le précipité par une solution très étendue d'HCl; étant données ces faibles proportions, le sel de plomb entrera en dissolution (1). Il suffira ensuite d'ajouter quelques gouttes de sulfure de sodium pour caractériser le plomb et en apprécier approximativement, avec un peu d'habitude, la quantité.

Cet examen complémentaire devra toujours être entrepris lorsqu'il se formera des louches ou des précipités. Il permettra en outre à tout expérimentateur tant soit peu chimiste de reconnaître si le dépôt insoluble dans les sels ammoniacaux est constitué par du carbonate ou du sulfate de baryte, du sulfure de zinc, etc.

La figure ci-dessus représente un nécessaire qui permet d'effectuer l'examen rapide des peintures et qu'on trouve chez M. Thurneysen, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris.

---

### **Recherche des falsifications du beurre,**

Par M. LUCIEN ROBIN,  
chimiste au Laboratoire municipal de Paris.

En 1906 et 1907, j'ai indiqué dans ce Recueil (2), une nouvelle méthode pour rechercher l'addition de margarine et de graisse de coco au beurre de vache.

Elle consiste à déterminer l'indice de saponification sur 5 gr. de beurre fondu et filtré, placés dans un ballon jaugé à 150 cc., à mettre les acides gras en liberté par affusion du volume strictement nécessaire d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique demi-normal, titrant 56°3 à 56°5 alcoométriques, et, après avoir complété à 150 cc. avec de l'alcool à 56°3-56°5, à refroidir dans une cuve à courant d'eau froide, pour filtrer lorsque la température est arrivée à 15°; on prélève deux portions de liqueur filtrée, de 50 cc. chacune; sur la première, introduite dans un ballon avec deux gouttes de phtaléine du phénol, on titre l'acidité avec la potasse N/10; en multipliant par 0,6 le volume employé pour la neutralisation, on obtient un chiffre représentant les acides gras de 1 gr. de beurre solubles dans l'alcool à 56°5.

(1) Ce sel est du chlorure; le contact du carbonate d'ammoniaque concentré suffit pour transformer en carbonate le sulfate de plomb, qui donnera du chlorure au contact d'HCl.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 62 et 454, et 1907, p. 14 et 40.

La seconde portion de 50 cc. est versée dans un petit becherglas; on évapore au bain-marie jusqu'à réduction à 15 cc. (on doit avoir pris soin de faire un trait sur le vase à la hauteur qu'occupe ce volume de 15 cc.).

Les acides gras insolubles dans l'eau sont recueillis en versant le liquide évaporé et chaud sur un petit filtre humecté d'eau chaude. Après avoir lavé trois ou quatre fois le becherglas et le filtre avec de l'eau bien chaude, les acides gras sont dissous avec l'alcool fort et neutre, puis on détermine l'acidité de la solution alcoolique avec la potasse N/10, et l'on calcule comme ci-dessus le volume de liqueur alcaline correspondant aux acides gras insolubles dans l'eau, renfermés dans 1 gr. de beurre.

Retranchant le chiffre ainsi obtenu de celui des acides solubles dans l'alcool à 56°5, on obtient celui qui représente les acides gras solubles dans l'eau.

Ce mode opératoire, déjà rapide, peut être encore abrégé d'une mesure suffisante pour permettre de terminer une ou deux analyses de beurre en une heure au plus.

Désignons par des abréviations chaque volume de potasse N/10 correspondant à la solubilité des trois groupes d'acides gras, de la manière suivante :

S. A. représentant les acides gras solubles dans l'alcool à 56°5.

I. E. représentant les acides gras insolubles dans l'eau ;

S. E. — — — solubles dans l'eau.

La simplification que j'ai apportée consiste à doser S. E. au lieu de I. E. et par conséquent à trouver I. E. par différence, en retranchant S. E. de S. A.

Pour cela, voici comment il convient d'opérer : dans une éprouvette jaugée de 120 cc., on introduit 60 cc. de la liqueur obtenue après filtration à la température de 15°, puis une cuillerée à café remplie de talc jusqu'au ras des bords ; on complète 120 cc. avec l'eau distillée froide ; on ferme l'éprouvette par un bouchon de caoutchouc, et on la retourne sur elle-même cinquante à soixante fois ; alors on la débouche, et l'on verse la liqueur contenant le talc en suspension, sur un filtre à plis ayant 14 à 15 centimètres de diamètre et disposé sur un ballon jaugé à 100 cc. Sur ces 100 cc. de liquide parfaitement limpide, on détermine l'acidité avec la potasse N/10 en présence de la phénolphtaléine, en s'arrêtant dès qu'une goutte ou deux au plus de potasse déterminent un virage rose très faible persistant pendant environ une minute au moins.

Le volume de liqueur alcaline ainsi versé, multiplié par 0,6, donne S. E.

Soustrayant S. E. de S. A, on a I. E.

*Conclusions.* — Pour apprécier la pureté d'un beurre, ou pour évaluer les proportions de graisse étrangère, rien n'est à changer à ce que j'ai dit dans ce recueil en 1906 et 1907, si ce n'est que le rapport  $\frac{I. E.}{S. E.} \times 10$  peut être abaissé de 13 à 12 pour la caractérisation du coco.

Dans mes précédentes publications, j'avais, par prudence, donné le nombre 13, mais, m'appuyant maintenant sur le très grand nombre d'analyses que j'ai effectuées depuis, il m'est permis d'affirmer que ce rapport doit être ramené hardiment à 12.

Pour tout ce qui concerne les détails opératoires et la préparation des liqueurs à employer avec ma méthode, on se reportera aux publications faites dans ces *Annales* en 1906 et 1907, ainsi qu'au numéro d'avril 1912 des *Annales des falsifications*.

*Calcul de l'indice de Reichert.* — Cet indice peut être trouvé à moins d'une unité près, en multipliant S. E. par 4,8, ce qui a été vérifié un grand nombre de fois, soit par moi-même, soit par un de mes collègues du Laboratoire municipal de Paris.

### **Modifications à la méthode Robin pour l'analyse des beurres,**

PAR M. MARION, chimiste de la maison Lefèvre-Utile, à Nantes.

Ayant appliqué la méthode d'analyse des beurres que M. Robin a exposée en 1906 dans ce Recueil (1), j'ai fait quelques remarques qui m'ont conduit à des modifications dans le mode opératoire, sans rien enlever à la valeur du procédé d'analyse qui rend de précieux services pour la recherche de la présence de la margarine et du coco dans le beurre de vache.

Depuis la date de son apparition, l'auteur de la méthode l'a perfectionnée (2). Les principales critiques à faire sont les suivantes : La température des diverses manipulations joue un très grand rôle ; il faut se conformer rigoureusement au degré de température indiqué dans la méthode. Or il est prescrit d'employer un courant d'eau à 15°, ce qui est un grave inconvénient pour un laboratoire ne pouvant pas disposer d'eau assez froide.

L'alcool dont on se sert doit être au titre de 56°3 à 56°5, ce qui est difficile à obtenir, sans être cependant impossible.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 62 et 454.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 254.

L'emploi d'une liqueur alcoolique acide de titre et de degré alcoolique bien déterminé, faite en partant de l'alcool absolu, rend la confection de cette liqueur délicate et coûteuse, et sa conservation est assez limitée.

On s'aperçoit de son altération en en versant dans la burette, car il se manifeste un départ de vapeur, qui, répété plusieurs fois, arrive à modifier la composition de la liqueur du flacon. Cette liqueur alcoolique instable constitue, pour ainsi dire, l'écueil de la méthode.

Aussi ai-je pensé à tourner la difficulté en n'employant que des liqueurs qui existent dans tous les laboratoires. Comme elle doit être acide et demi-normale et de plus titrer 56°4 d'alcool, on peut, pour la préparer, partir d'une liqueur aqueuse chlorhydrique demi-normale et d'alcool, neutre à 90°, et opérer les mélanges dans le cours de la manipulation.

Nous savons que M. Robin opère la saponification du beurre en se servant de 25 cc. d'un mélange convenable d'une liqueur aqueuse potassique et d'alcool absolu. Faisons une opération à blanc sur 25 cc. de cette liqueur pour la neutraliser par l'acide chlorhydrique demi-normal ; il faudra N cc. d'acide ; après saponification des 5 gr. de matières grasses employées, il ne faudra plus que  $n$  cc. pour neutraliser l'excès de potasse ; la différence  $N - n$  servira à déterminer l'indice. En continuant à faire écouler de la burette  $(N - n)$  cc. d'acide, on neutralisera en totalité la potasse libre et combinée avec le beurre et les acides gras seront mis en liberté ; mais le milieu ne titre pas en alcool 56°4. Il faudra donc, une fois  $n$  cc. d'acide versé, ajouter une quantité d'alcool neutre à 90° suffisante pour que, après l'apport de  $N - n$  cc. d'acide demi-normal, on se trouve dans les conditions prescrites par M. Robin, c'est-à-dire en milieu neutre et alcoolique titrant 56°4.

On sait que, dans cette méthode, avant de neutraliser la potasse libre après saponification, il a fallu ajouter 17 cc. d'eau pour ramener à 56°4 le titre alcoolique de la liqueur employée à saponifier.

Pour calculer la quantité d'alcool à 90° qu'il faut ajouter pour arriver au titre alcoolique Robin, il suffira de se rappeler que, sur les N cc. de liqueur acide aqueuse, il y aura 17 cc. qui serviront à baisser le titre de la liqueur de saponification et qu'alors il faudra ajouter à  $N - 17$  cc. d'eau une quantité d'alcool neutre à 90° suffisante pour obtenir un titre final de 56°4.

J'appelle D la densité de l'alcool fort et  $d$  la densité de l'alcool

à 56°4 ; en appliquant la formule de Gay-Lussac, on a, pour l'alcool à 90° :

$$N - 17 = x \left[ d \times \frac{90}{56,4} - D \right]$$

d'où

$$x = \frac{N - 17}{d \times \frac{90}{56,4} - D}$$

Suivant les valeurs de D, on aura pour x :

Alcool à 89°	$x = \frac{N - 17}{0,6169}$
— 90°	$x = \frac{N - 17}{0,6365}$
— 91°	$x = \frac{N - 17}{0,6596}$
— 92°	$x = \frac{N - 17}{0,676}$

Telles seront les quantités d'alcool fort à verser dans le ballon après les ncc. de liqueur acide demi-normale pour qu'en fin d'opération, c'est-à-dire une fois les Ncc. versés en deux temps dans le ballon, on se retrouve dans les conditions fixées par M. Robin, et cela en n'employant que des liqueurs existant dans un laboratoire, et sans crainte d'avoir une liqueur toute faite, instable et difficile à obtenir.

Comme on doit opérer un mélange d'eau et d'alcool pour arriver à un titre alcoolique bien déterminé, il est indispensable que toutes les liqueurs mises en œuvre soient à la température de 15°.

La méthode de M. Robin, ainsi modifiée, ne présente aucune difficulté ; mais, comme je le disais plus haut, la condition d'opérer à 15° de température constitue un empêchement dans les laboratoires ne pouvant disposer d'eau assez fraîche.

**Action de l'eau oxygénée sur les spiritueux. — Analyses comparatives de marc, de calvados, de rhums, d'eaux-de-vie, de cognacs, d'alcool à 50°, de kirsch et d'absinthes après traitement par l'eau oxygénée,**

Par M. A.-C. CHAUVIN,  
Chimiste-expert au Laboratoire municipal (1).

Dans des articles précédents (*Moniteur scientifique*, 1909, p. 10), j'indiquais l'emploi de l'eau oxygénée pour enlever le goût de

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal (1909-1910-1911).

moisi aux eaux-de-vie, et je disais que, étant donné les résultats obtenus, j'avais été conduit à étudier d'une manière rationnelle et méthodique l'action de ce corps sur les rhums, les eaux-de-vie et l'alcool à 50°. Je disais également qu'il me restait à étudier la même action sur les mars, les calvados, le kirsch et l'absinthe, etc.

Ce sont les résumés de ces résultats que je publie aujourd'hui.

J'ai dressé deux tableaux récapitulatifs représentant, d'une manière claire, l'augmentation ou la diminution des différents groupes constitutifs des divers spiritueux.

Le tableau A permet de constater que, pour tous les spiritueux traités par l'eau oxygénée, l'acidité augmente :

Pour les aldéhydes, à part le marc (commercial ou nature), il y a également augmentation ;

Le furfurol va toujours en diminuant, sauf pour le cognac à goût de moisi, dans lequel le furfurol diminue (10 jours) pour remonter ensuite (30 jours) ;

Les éthers, d'une manière générale, vont en augmentant (30 jours) ; le rhum commercial, les eaux-de-vie commerciales et nature et le marc commercial accusent d'abord une diminution, puis une augmentation, sauf également pour le cognac à goût de moisi ;

Les alcools supérieurs ont une tendance générale à diminuer, sauf pour l'eau-de-vie naturelle, le marc nature et le cognac à goût de moisi.

On voit également qu'au bout d'un an, l'eau-de-vie naturelle accuse une augmentation d'alcools supérieurs.

Si nous examinons le tableau B, nous voyons que l'action de l'eau oxygénée sur l'alcool éthylique presque chimiquement pur ne porte pas sur l'acidité (excepté pour l'alcool additionné d'éther acétique).

La quantité d'aldéhyde acétique augmente ; le furfurol diminue ; l'éther acétique augmente lorsqu'il en préexiste une certaine quantité, mais diminue dans le mélange au bout de deux ans ; quant à l'alcool isobutylique, il diminue.

Ces résultats comparatifs confirment donc ce fait que les éléments types (acide acétique, aldéhyde acétique, furfurol, acétate d'éthyle, alcool isobutylique), qui servent habituellement à exprimer les résultats analytiques, ne sont pas identiques, tout en pouvant s'en rapprocher, avec les corps contenus dans les divers spiritueux, ce qui explique les différences d'action de l'eau oxygénée.

Il me reste en terminant à remercier tout particulièrement

TABLEAU A

	Rhum du commerce		Rhum du commerce		Eau-de-vie commerce		Eau-de-vie nature		Eau-de-vie nature		Eau-de-vie nature		Cognac nature à goût de mois		Marc du commerce		Marc du commerce		Mare nature		
	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	6 mois	1 an	10 jours à 30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours
Acidité . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Aldéhydes . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Furfurol . . . . .	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethers . . . . .	1.2.3 4.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alcools supérieurs . . . . .	-	× / mais supérieur au type	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide cyanhydrique . . . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Aldéhyde benzoïque . . . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Essences . . . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

(+) va en augmentant, (-) va en diminuant, (0) reste stationnaire, (X) diminue, puis augmente.

TABLEAU A (suite)

	Marc nature		Calvados du commerce		Calvados nature		Kirsch du commerce		Kirsch nature		Absinthe		Absinthe	
	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours	30 jours	10 jours
Acidité . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Aldéhydes . . . . .	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Furfurol . . . . .	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethers . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alcools supérieurs . . . . .	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide cyanhydrique . . . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Aldéhyde benzoïque . . . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Essences . . . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

(+ ) va en augmentant. (- ) va en diminuant. (0) reste stationnaire. (∞) diminue, puis augmente.



la Maison Lintier, de Mayenne; MM. Mommessin, de Charnay-lès-Macon; Peureux, de Fougerolles; Premier fils, Charles Henri et Cie, de Romans, et Denisset fils, Maurice Robbe, de Pontarlier, qui ont mis gracieusement des échantillons de leurs produits à ma disposition.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

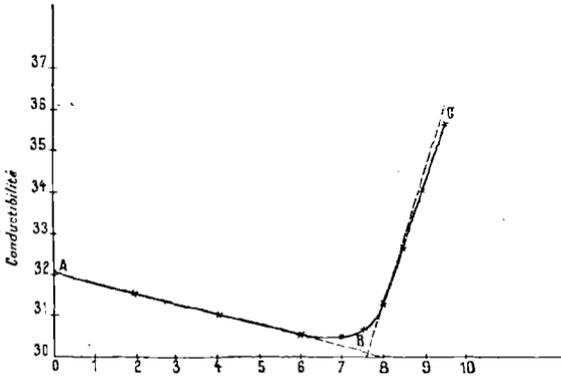
---

**Analyse des mélanges sulfonitriques par la méthode des conductibilités électriques.** — M. H. CORVAZIER (*Moniteur scientifique* de mai 1912, p. 322). — La méthode ordinairement employée dans les laboratoires industriels pour l'analyse des mélanges sulfonitriques consiste à déterminer l'acidité totale du mélange, puis à déterminer un des composants, l'autre étant obtenu par différence.

L'auteur a essayé d'utiliser, pour ce dosage, la méthode des conductibilités électriques, étudiée par M. Dutoit et appliquée par lui à l'analyse des vins.

Voici comment il opère : le mélange à analyser est neutralisé exactement par une solution de baryte ;  $\text{SO}^2\text{H}^2$  est ainsi transformé en sulfate de baryte et  $\text{AzO}^3\text{H}$  en nitrate de baryte ; on ajoute une liqueur titrée de carbonate de soude en mesurant les variations de la conductibilité. Il y a d'abord précipitation de  $\text{CO}^3\text{Ba}$  et formation de  $\text{AzO}^3\text{Na}$ , et la conductibilité change peu ; en effet, le nombre des ions en solution ne change pas ; seule leur concentration varie un peu par suite de l'addition de la solution ; d'autre part, la différence d'ionisation de l'azotate de baryum et de l'azotate de sodium est assez faible ; lorsque, au contraire, tout le baryum de l'azotate est précipité, si l'on continue l'addition de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$ , le nombre des ions en solution augmente et la conductibilité croît rapidement. Si l'on représente ces variations sur un graphique, on peut déterminer par interpolation le point précis où le baryum a cessé de précipiter et en déduire la quantité d' $\text{AzO}^3\text{H}$  contenu dans la solution. Pour construire ce graphique, on porte en abscisses les cc. de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  et en ordonnées des quantités proportionnelles à la variation de la conductibilité. Il est inutile que la résistance auxiliaire soit étalonnée ; il suffit qu'elle ne varie pas pendant la durée de l'opération. Dans la formule  $\lambda = \frac{K}{R} \times \frac{a}{b}$  (R résistance auxiliaire ; K constance de la cuve ;  $a$  et  $b$  longueurs du fil de platine au moment de l'équilibre), l'auteur fait  $\frac{K}{R} = 1$ . Le rapport  $\frac{a}{b}$  est donné par un tableau. La courbe peut

donc être construite très rapidement ; il suffit de 6 à 8 lectures. La figure ci-dessous montre l'aspect de ce graphique.



Dans les laboratoires industriels, où les mélanges à analyser ont toujours sensiblement la même composition, l'opérateur habitué déterminera les points de la courbe les plus convenables pour la construire avec précision ; par exemple, à la fin de la précipitation, il fera des lectures plus fréquentes.

**Essai des préparations de kola.** — M. MEILLÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> mai 1912. — Le Codex recommande de titrer l'extrait de kola en réduisant cet extrait à l'état pulvérulent à l'aide d'une addition convenable de magnésie et d'épuiser la poudre par le chloroforme. La dessiccation de l'extrait ainsi pratiquée assure sa perméabilité, mais il semble que la caféine est énergiquement fixée sur le marc à épuiser ; cet épuisement est encore plus difficile à obtenir lorsqu'on opère sur un saccharolé ou granulé de kola ; aussi n'est-il pas surprenant que des divergences assez considérables se produisent dans des laboratoires différents.

M. Meillère a pensé qu'il serait peut-être possible d'obtenir des résultats plus satisfaisants en suivant la méthode consistant à épuiser par agitation une liqueur alcalinisée avec le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone ; dans ces conditions, la caféine est facilement extraite de sa solution aqueuse, mais, avec les préparations à base d'extrait de kola, il faut nécessairement alcaliniser pour libérer la caféine, et l'on obtient alors une émulsion qui rend l'opération impossible ; on peut triompher de cet inconvénient en ajoutant du sucre et en recourant à un alcalinisateur peu caustique, le bicarbonate de potasse.

Pour titrer un extrait de kola, on en prend 2 gr. 50 (ou 20 gr. d'extrait fluide évaporé), qu'on dissout à chaud dans 25 cc. de sirop simple ; on introduit la solution sirupeuse dans une allonge

à robinet de 250 cc., et l'on ajoute 2 gr. 50 de bicarbonate de potasse pulvérisé ; il se produit une effervescence ; on agite la liqueur sirupeuse avec 10 à 20 fois son volume de chloroforme, qu'on ajoute par petites portions, ou bien l'on procède à des additions successives de chloroforme ; on réunit les liqueurs chloroformiques, qu'on laisse reposer ; on filtre ; on évapore le chloroforme ; on dessèche le résidu et on le pèse.

Pour titrer le saccharolé de kola, on en prend 25 gr., qu'on dissout dans 10 gr. d'eau ; on ajoute alors 2 gr. 50 de bicarbonate de potasse pulvérisé, et l'on continue l'opération comme ci-dessus.

Dans le cas particulier du saccharolé de kola, on peut se demander si cette préparation n'est pas constituée, tout au moins en partie, par un simple granulé de caféine. En pareil cas, on peut avoir l'idée de doser le sucre sur une dose de granulé desséché et de voir quel écart existe entre le poids de sucre calculé en saccharose et la quantité de granulé sec employé ; mais il ne faut pas oublier que le moindre écart dans le dosage du sucre, principal composant du saccharolé, retentit d'une façon exagérée sur l'évaluation de l'extrait qui n'entre normalement que pour un dixième dans la préparation. L'interprétation de ce dosage du sucre ne doit donc fournir qu'une indication de contrôle, lorsque l'attention est appelée par d'autres constatations.

L'essai d'un saccharolé de kola comporte aussi la recherche des colorants artificiels. Quelques-uns de ces colorants passent dans le chloroforme au moment de l'extraction de la caféine ; l'extraction ultérieure de l'extrait à l'aide de l'alcool amylique lève tous les doutes. L'extrait de kola cède une partie de sa matière colorante à l'alcool amylique, mais cette matière colorante ne teint pas les fibres animales (soie ou laine), comme le font les couleurs tirées de la houille.

---

**Résine brune de scammonée ; ses caractères et ses falsifications.** — M. BOURDIER (*Journal de pharmacie et de chimie* des 1<sup>er</sup> et 13 février et 1<sup>er</sup> mars 1912). — Le *Convolvulus scammonia* fournit trois produits différents : la scammonée-goutte, la résine blanche de scammonée et la résine brune de scammonée.

Les deux premiers produits sont seuls inscrits au Codex.

La résine brune est extraite des racines sèches de la plante, qu'on épuise par l'alcool, en suivant le procédé indiqué par le Codex pour l'extraction de la résine de jalap.

Suivant plusieurs auteurs, la majeure partie, sinon la totalité de la résine blanche est préparée par décoloration de la résine brune, et non pas en partant de la scammonée-goutte, et, à l'appui de cette assertion, ils font remarquer très judicieusement qu'on trouve de la résine blanche à 50 francs le kilo, alors que la scammonée-goutte coûte 70 francs. Le prix de cette dernière a beau-

coup augmenté ces dernières années à cause de sa rareté ; il en est résulté une augmentation du nombre des produits fraudés. Certains auteurs prétendent même qu'on vend sous le nom de scammonée-goutte des produits composés de résine brune additionnée de poudres végétales.

Si l'on est exposé à rencontrer, dans les scammonées-goutte, des produits ainsi préparés : si, d'autre part, la résine blanche peut être obtenue en décolorant la résine brune, sans que l'analyse puisse prouver qu'on a eu recours à ce mode de préparation, il semble que le Codex devrait admettre la résine brune comme officinale, et alors il y a intérêt à connaître les caractères de cette résine brune, de façon à pouvoir déceler les falsifications dont elle pourrait être l'objet.

*Conclusions.* — Une résine brune de scammonée pure et bien préparée doit, après avoir été desséchée à 100° jusqu'à poids constant, ce qui ne doit pas lui faire perdre plus de 3 p. 100 de son poids, présenter les caractères suivants :

1° Renfermer *au minimum* 95 p. 100 de résine soluble dans l'éther à 66° ; 98 à 99 p. 100 dans l'alcool à 95° ; 90 p. 100 dans le chloroforme et dans la benzine cristallisable ; renfermer *au maximum* 5 à 6 p. 100 de résine soluble dans le sulfure de carbone ; 5 à 6 p. 100 dans l'éther de pétrole ; être *pratiquement* insoluble dans l'essence de térébenthine (c'est-à-dire que la quantité soluble doit être très peu importante) ;

2° Avoir un point de fusion instantané compris entre 118° et 122° ;

3° Avoir un pouvoir rotatoire (en solution à 4 p. 100 dans l'alcool à 95°) compris entre — 20° et — 23°5 ; le pouvoir rotatoire de la résine soluble dans l'éther doit être légèrement supérieur et celui du résidu insoluble très notablement inférieur à celui de la résine brute ;

4° Donner *au maximum* 0,25 p. 100 de cendres ;

5° Avoir un indice d'acidité ne dépassant pas 21 ;

6° Avoir un indice de saponification égal *au minimum* à 235 ;

7° Ne pas donner de coloration *rouge* ou *rose* avec l'acide sulfurique.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage volumétrique de l'acide vanadique par le ferrocyanure de potassium.** — MM. E. MULLER et O. DIEFENTHALER. (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 21). — L'acide vanadique oxyde en solution acide l'acide ferrocyanhydrique en donnant de l'acide ferricyanhydrique ; on peut baser

un procédé de dosage sur cette réaction en dosant par l'iode le ferricyanure formé.

20 cc. de solution de vanadate d'ammonium pur sont additionnés de 60 cc. de solution moléculaire de ferrocyanure de potassium, puis de 10 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à 10 p. 100, 3 gr. d'iode de potassium et 15 cc. de solution de sulfate de zinc cristallisé à 15 p. 100; après dilution à environ 200 cc. avec de l'eau, et addition de quelques gouttes d'empois, on titre au moyen d'une liqueur d'hyposulfite de soude.

La méthode peut, dans beaucoup de cas, avoir la préférence sur la méthode de réduction par  $\text{SO}^2$ , car elle est plus rapide. La réaction de l'acide vanadique sur l'acide ferrocyanhydrique est la suivante :



Au moment du mélange de la solution acidifiée du vanadate d'ammonium avec le ferrocyanure, on observe une coloration verte qui disparaît bientôt, pendant qu'il se forme un précipité jaune et que la solution devient brune. Par la réduction de l'acide vanadique, il se forme un sel de vanadyl bleu, donnant une coloration verte avec le ferrocyanure, puis un précipité jaune. L'auteur conseille de s'arrêter à la formation du sel vanadyl.

Il faut se conformer autant que possible aux quantités d'acide et de ferrocyanure indiquées et observer aussi l'ordre dans lequel les réactifs sont indiqués sous peine d'avoir des erreurs dans le dosage.

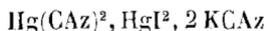
E. S.

### Réaction de l'iodure de potassium sur le cyanure de mercure. — M. A. DE BOURNONVILLE (*Annales de pharmacie de Louvain* de février 1912).

— Les cyanures et les chlorures se comportent chimiquement d'une manière analogue; cependant, si l'on mélange une solution d'iodure de potassium avec une solution de cyanure mercurique, on n'obtient pas d'iodure mercurique comme lorsqu'on mélange une solution d'iodure de potassium avec une solution de chlorure mercurique; au lieu d'être rouge, le précipité qui se forme est formé de paillettes cristallines, blanches, nacrées, onctueuses au toucher; il est soluble dans 12 parties d'eau à 15°, dans 2 parties d'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool à 60°, presque insoluble dans l'alcool à 95°; si on le chauffe à 300°, il se sublime de l'iodure mercurique; à une température plus élevée, le précipité charbonne, se décompose et laisse un résidu potassique de composition complexe.

La solution aqueuse du précipité n'est pas modifiée par les alcalis; les acides produisent un précipité rouge d'iodure mercurique avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Les analyses qu'a faites l'auteur lui permettent d'assigner à ce corps la composition suivante :



L'auteur a constaté qu'une réaction analogue se produit avec l'iodure de sodium, le bromure de potassium et le bromure de sodium.

---

**Méthode simple pour le dosage du cuivre dans l'acier.** — M. J. ZINBERG (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 49). — Le procédé repose sur la stabilité du cuivre dans une solution diluée de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à l'abri de l'air. En dissolvant le fer dans une atmosphère d'acide carbonique, le cuivre reste absolument inattaqué. 3 à 5 gr. du fer sont attaqués dans une fiole de 750 cc. pouvant recevoir un courant de  $\text{CO}^2$  et de l'acide sulfurique par un tube à entonnoir; les gaz ne s'échappent qu'après avoir barboté dans l'eau, pour être certain d'éviter toute rentrée d'air.

On fait passer le courant de  $\text{CO}^2$ , puis on introduit 200 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; on chauffe, et, lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir dans  $\text{CO}^2$ ; on filtre rapidement le cuivre resté insoluble à l'état de masse brune graphitique, et on lave soigneusement à l'eau; le filtre et le précipité sont essorés dans du papier à filtrer, puis calcinés dans un creuset de porcelaine jusqu'à poids constant; on pèse le cuivre à l'état d'oxyde.

La solution ferreuse, filtrée, ne contient que des traces de cuivre sans importance au point de vue de la valeur technique des résultats.

Il est à craindre que ce procédé ne donne des résultats trop forts par suite de la présence dans le précipité de corps insolubles autres que le cuivre.

E. S.

---

**Dosage volumétrique de l'acide chlorique et des chlorates.** — M. A. KOLB (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1268). — Le procédé le plus commode et le plus sûr pour le dosage de l'acide chlorique et des chlorates est la méthode iodométrique, qui doit être pratiquée de la façon suivante: on prépare dans l'ordre indiqué un mélange de 10 cc. de solution environ N/10 de chlorate de potassium, 1 gr. d'iodure de potassium et 50 cc. d' $\text{HCl}$  ( $D = 1,125$ ), qu'on tient à l'abri de l'air pendant 5 à 10 minutes dans un verre fermé; on dilue avec 200 à 300 cc. d'eau; l'iode mis en liberté est titré à l'aide de l'hyposulfite de sodium N/10; 1000 d'hyposulfite N/10 =  $\frac{\text{KClO}^3}{60}$ .

Le résultat est influencé par des réactions secondaires produites par l'action que l'oxygène atmosphérique dissous dans les liquides employés exerce sur l'iodure de potassium.

Pour cette raison, HCl employé doit être désaéré par un borbottage d'acide carbonique ; la solution de chlorate doit être préparée avec de l'eau bouillie et contenant  $\text{CO}_2$  ; le vase dans lequel on opère doit être également rempli de  $\text{CO}_2$ . Si ces précautions sont observées, les résultats sont satisfaisants et concordants. La dilution qui précède le titrage peut se faire avec de l'eau distillée ordinaire, car l'oxydation qui est susceptible de se produire à ce moment est négligeable.

Les rapports moléculaires de la réaction donnent une grande importance aux erreurs de pesée. Si la concentration N/10 du chlorate ou si le poids de 0 gr.08 de  $\text{KClO}_3$  doivent être dépassés, il faut naturellement augmenter les quantités d'iodure de potassium et d'HCl d'une façon correspondante, afin d'éviter la production d'iode libre.

Pour la façon dont s'opère la réaction de décomposition du chlorate par HCl, consulter l'étude de E. Davidson (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1905, p. 1047).

E. S.

---

**Méthode rapide de dosage du zinc.** — M. HASSREIDTER et M. VOIGT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1005 et 1006). — C'est la fin de la discussion sur la méthode proposée par Voigt (1).

Hassreidter présente les résultats d'une expérience synthétique dans laquelle il est parti du zinc pur et du silicate de soude et pour laquelle il y a eu perte de zinc dans le précipité de silice en liqueur ammoniacale.

Voigt proteste contre l'application de ce résultat au mode opératoire qu'il a préconisé, car il prétend que Hassreidter n'a pas observé exactement ses prescriptions quant aux détails des opérations et à la concentration ammoniacale de la liqueur ; il maintient que son procédé rapide fournit des résultats suffisamment exacts pour la pratique industrielle.

E. S.

---

**Dosage du bioxyde de plomb.** — MM. A. CHWALA et E. COLLE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 737, d'après *Gazz. chim. ital.*, 1911, p. 551). — Il y a trois méthodes principales pour effectuer ce dosage : 1<sup>o</sup> par iodométrie :  $\text{PbO}_2$  est traité par l'iodure de potassium et l'acide oxalique, et l'iode mis en liberté est titré à l'hyposulfite de soude. D'après les auteurs, ce procédé donne des résultats très variables et incertains, qui dépendent de la durée de la réaction et de la quantité d'acide oxalique employé ; 2<sup>o</sup> par l'eau oxygénée : 1 gr.  $\text{PbO}_2$  est traité avec un excès connu d'eau oxygénée de titre établi exactement et avec 15

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1912, pp. 62 et 182.

à 20 cc. d'AzO<sup>3</sup>H dilué. La quantité d'H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> non utilisée est titrée au moyen du permanganate de potasse. Cette méthode a comme inconvénient l'instabilité du titre de l'eau oxygénée; 3<sup>e</sup> méthode de Lux-Fresenius : 1 à 2 gr. de PbO<sup>2</sup> sont traités par 100 cc. d'AzO<sup>3</sup>H normal et 25 cc. d'acide oxalique N/2 et portés à l'ébullition jusqu'à dissolution complète; on titre ensuite au moyen du permanganate de potassium. Cette méthode donne de très bons résultats.

E. S.

**Titrage des bicarbonates et carbonates et la méthode Trillich pour le dosage de l'acide carbonique libre dans l'eau.** — M. H. NOLL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 999).

— Le dosage de CO<sup>2</sup> libre dans l'eau se fait, d'après Trillich, en titrant, avec une liqueur de soude, 100 cc. d'eau additionnés de 10 gouttes de solution de phénolphtaléine au trentième. On s'arrête à la coloration rouge, c'est-à-dire lorsque tout CO<sup>2</sup> libre est passé à l'état de bicarbonate; avec les liqueurs N/10, 1 cc. correspond à 4 milligr. 4 de CO<sup>2</sup> dans le cas de soude et à 2 milligr. 2 dans le cas du carbonate. L'auteur a soumis cette méthode à une étude très complète; il conclut que le procédé Trillich donne des résultats utilisables lorsque l'eau ne contient pas de bicarbonates et lorsque la teneur en CO<sup>2</sup> libre n'est pas assez élevée pour qu'il se forme au titrage des quantités notables de bicarbonates. Par contre, lorsque l'eau contient des quantités importantes de bicarbonates alcalins ou alcalino-terreux, les valeurs obtenues sont inexactes si l'on n'emploie pas une solution de phénolphtaléine d'une concentration adéquate; ces valeurs peuvent être aussi bien trop fortes que trop faibles, car les bicarbonates ont une réaction acide avec les solutions étendues de phénolphtaléine et une réaction alcaline avec les solutions plus fortes; cela par suite de l'avance ou du retard de la dissociation de la molécule de phénolphtaléine suivant les conditions de la concentration.

On commet les mêmes erreurs lorsqu'on titre un monocarbonate par SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> jusqu'à décoloration. Pour les solutions faibles et de petites quantités de phénolphtaléine, les résultats sont trop faibles; ils sont trop élevés dans les conditions opposées.

On ne peut donc arriver à des résultats corrects que si l'on emploie une quantité de phénolphtaléine correcte pour la concentration de la solution de carbonate à titrer. Par addition de chlorure de sodium, la dissociation est retardée, mais les résultats isolés présentent les mêmes différences que pour les solutions de carbonates non additionnées de sel; même dans ce cas, il faut observer une concentration exacte pour la phénolphtaléine.

Pour l'eau potable ayant une dureté temporaire d'environ 14<sup>o</sup>

(degré allemand), on peut obtenir des résultats approximatifs suffisants pour la pratique en employant, pour titrer 200 cc. d'eau, 0 cc. 5 de solution de phénolphaléine à 1 p. 1.000 ou p. 2.000. Pour les eaux d'une dureté temporaire très grande, la concentration de la phénolphaléine à utiliser doit être fixée par un essai préalable.

L'auteur va faire la même étude pour l'acide rosolique.

E. S.

---

**Nouvelle méthode de dosage du fluor.** — M. G. STARCK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, 61, d'après *Zeits. f. anorg. Chemie*, t. VII, p. 173). La méthode repose sur l'insolubilité presque complète d'une combinaison du fluor avec le plomb et le chlore (PbFCl), obtenue par précipitation d'une solution neutre de fluorure par une solution saturée de chlorure de plomb en excès. Le précipité blanc est lourd; il se dépose rapidement et filtre avec facilité; sa solubilité dans l'eau n'est pas négligeable et elle est encore augmentée par de petites quantités d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique. Il est pratiquement insoluble dans une solution même diluée de chlorure de plomb. Il faut donc opérer en solution neutralisée et se servir d'une solution de chlorure de plomb pour faire passer le précipité sur le filtre; cette solution est finalement déplacée par l'eau distillée.

Pour 0 gr. 1 de NaF, il faut 200 cc. de solution plombique; par suite de l'hydrolyse du chlorure de plomb, la réaction du mélange est légèrement acide, mais cela est sans inconvénient. On filtre sur creuset de Neubauer ou de Gooch ou dans des tubes à filtration.

Afin de déterminer le poids du précipité, on dessèche à 140-150° pour peser à l'état de PbFCl, ou bien on redissout le précipité dans l'eau chaude acidulée par  $AzO^3H$ , et l'on dose le chlore dans la solution.

On peut aussi faire la précipitation dans une solution titrée de chlorure de plomb et doser ce qui n'a pas été précipité sur une partie aliquote de l'eau-mère; mais ce procédé n'est pas très exact, et il ne faut l'appliquer que si la solution ne renferme pas des corps qui précipitent le plomb en même temps que le fluor.

E. S.

---

**Réaction de l'acide chromique.** — M. P. KONIG (*Merck's Report*, 1912, p. 108). — Une solution décimale de dioxy-naphtalènesulfonate de sodium donne, dans les solutions d'acide chromique, en présence de l'acide phosphorique, une coloration variant du rouge-cerise au violet rougeâtre foncé.

L'acide phosphorique est indispensable pour détruire la coloration verte que donnent les sels ferriques et la coloration rouge des sels d'uranium et de tungstène.

La sensibilité est de 0,00002 p.100 d'acide chromique. A partir de 0,00004 p.100, on peut titrer colorimétriquement.

A. D.

---

**Recherche de petites quantités de zinc dans le vin.** — M. A. STRAUB (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1131, d'après *Zeits. f. Unters. d. Nahrungs und Genussmittel*). — 100 à 200 cc. de vin sont chauffés pendant assez longtemps avec une solution de carbonate de soude ; le précipité lavé est dissous dans la plus petite quantité possible d'HCl ; on chauffe ensuite avec un peu de chlorate de potassium jusqu'à disparition du chlore. Après séparation du fer et de l'aluminium avec l'acétate de soude, le zinc est précipité par l'hydrogène sulfuré.

E. S.

---

**Réactions colorées de l'acide lactique.** — M. C. REICHARD (*Merck's Report*, 1912, p. 106). — En ajoutant à une goutte d'acide lactique une petite quantité de bichromate de potassium pulvérisé, on obtient une coloration vert-bleuâtre, passant peu à peu au vert-nickel

Dans les mêmes conditions, le molybdate d'ammonium donne une coloration bleu-ciel passant au vert.

Le ferricyanure de potassium en solution donne, avec l'acide lactique, un précipité jaune.

A. D.

---

**Sulfate de strychnine.** — M. D. B. DOTT (*Pharmaceutical Journal*, 1912, I, p. 425). — Ce sel est indiqué généralement avec 5 molécules d'eau. Quelques auteurs indiquent 6 molécules. La perte par dessiccation étant de 11,44 p.100, il est plus exact d'attribuer au sulfate de strychnine la formule



A. D.

---

**Sur l'état de combinaison de l'acide sulfurique dans les vins.** — MM. W. J. BARAGIOLA et Ch. GODET (*Bulletin des travaux de chimie publiés par le service sanitaire fédéral de Berne*, 1912, p. 53). — D'une très longue étude sur la composition minérale des vins, les auteurs tirent les conclusions suivantes : 1° Il est démontré que, comme permettaient de le prévoir les constatations physico-chimiques,  $SO^4H^2$  existe dans le vin à l'état de sulfate secondaire ( $M^2SO^4$ ).

2° On a opposé les nouvelles recherches aux anciens résultats sur la teneur des vins en  $SO^4H^2$  et constaté que les essais qui n'utilisent que la chimie analytique ne peuvent résoudre convenablement la question de l'état de combinaison de ce corps dans les vins.

3° L'examen d'un vin falsifié, qui contenait certainement du sulfate primaire ( $\text{MHSO}^4$ ), et vraisemblablement  $\text{SO}^4\text{H}^2$  libre, a montré que ses propriétés différaient du vin normal par les points suivants :

a) L'essai et le groupement des éléments des cendres indiquent que celles-ci ne contiennent pas d'acide carbonique ; que l'acide phosphorique est à l'état de pyro et de métaphosphate, au lieu d'orthophosphate ; qu'elles sont exemptes de chlore et que le poids de ces cendres est plus faible, au lieu d'être plus élevé que celui de la totalité des éléments minéraux.

b) La concentration des ions d'hydrogène est anormalement élevée.

c) La courbe de titrage et de conductibilité est anormale.

d) Les cendres, en raison de leur richesse en fer, n'ont aucune alcalinité vraie (dosage K. Farnsteiner).

Ces constatations prouvent que les vins *normaux* ne contiennent ni sulfates primaires ni  $\text{SO}^4\text{H}^2$  libre.

E. S.

---

**Dosage colorimétrique du cuivre dans les conserves.** — M. SERGER (*Chemiker Zeit.*, 1911, p. 102). — On prend 100 gr. de conserve égouttée, qu'on introduit dans une capsule de porcelaine dont le fond est recouvert d'une feuille de papier à filtrer afin d'éviter l'adhérence ; on sèche à  $100^{\circ}$  et l'on incinère dans un creuset ; on dissout les cendres à l'aide de 10 cc. d'HCl additionné de 40 cc. d'eau et d'ammoniaque en excès ; on filtre la solution bleue dans une éprouvette de 100 cc. ; on lave le filtre et le précipité, jusqu'à ce qu'on ait parfait le volume de 100 cc. ; dans une éprouvette identique, on met 5 cc. d'ammoniaque ; on complète environ 80 cc. avec de l'eau ; on ajoute goutte à goutte une solution de sulfate de cuivre à 3,95 p. 100, jusqu'à égalité de teinte dans les deux éprouvettes ; chaque dixième de cc. de solution cuivrique correspond à 1 milligr. de cuivre par kilo de conserve.

Ce procédé donne, d'après l'auteur, des résultats au moins aussi exacts que la méthode électrolytique.

---

**Dosage des halogènes dans les composés organiques.** — M. THEODOR SAINT-WARUNIS (*Chemiker Zeit.*, 1911, p. 907). — Ce dosage, très rapide, est basé sur l'oxydation des substances organiques lorsqu'on les fond avec un mélange de peroxyde de sodium et d'hydroxyde de potassium ou de sodium et sur la formation de combinaisons halogénées des métaux alcalins. On prend dans un creuset de nickel ou de porcelaine 0 gr. 20 ou 0 gr. 30 de la substance finement pulvérisée, qu'on additionne d'un mélange intime de 10 gr. d'hydroxyde de potassium, finement pulvérisé, exempt de toute trace d'halogène, et de 5 gr.

de peroxyde de sodium ; on agite avec un fil de platine, et l'on couvre d'une couche du mélange d'hydroxyde de potassium et de peroxyde de sodium ; on couvre le creuset de son couvercle, et on le place dans une étuve chauffée à une température de 75 à 85° ; lorsque le mélange commence à fondre, on chauffe le creuset sur une flamme très petite, qu'on augmente, si c'est nécessaire, jusqu'à ce que la masse devienne très fluide ; après refroidissement, cette masse est épuisée par l'eau et acidulée avec l'acide nitrique dilué et exempt de chlore, qu'on ajoute goutte à goutte et en évitant toute élévation de température, jusqu'à réaction fortement acide ; on filtre ; on lave et l'on précipite, d'après la méthode habituelle, avec le nitrate d'argent, et l'on pèse ; on ajoute la quantité strictement nécessaire de soude, et l'on titre avec une solution N/10 de nitrate d'argent, en employant le chromate neutre de potassium comme indicateur. Dans les substances qui contiennent de l'iode, il se forme de petites quantités d'iodates alcalins ; pour les réduire, ainsi que pour combiner l'iode mis en liberté par l'acide nitrique, on ajoute à la solution de la masse fondue quelques gouttes de solution de SO<sup>2</sup> jusqu'à décoloration complète. Cette méthode de dosage se recommande surtout pour les substances solides et pour les liquides peu volatils.

A. B.

---

**Inversion du saccharose par le miel d'abeilles.** — M. O. ACHERT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1131, d'après *Zeits. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel*, 1912, p. 136). — Le saccharose est inversé par le miel d'abeilles et disparaît pour la plus grande partie après un temps assez prolongé. Cette inversion n'est pas due à l'acidité naturelle du miel, mais à des ferments ; elle ne se produit plus après chauffage. La teneur en cendres des miels de sapins de la Forêt Noire varie de 0,80 à 0,99 p.100.

E. S.

---

**Comparaison des méthodes de dosage du beurre dans le lait.** — M. O. RAMMSTEDT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 754). — L'auteur a soumis à un examen comparatif les procédés de dosage du beurre dans le lait indiqués et perfectionnés par Gerber et ses collaborateurs et le dosage par extraction.

Le dernier perfectionnement, qui évite l'emploi d'acide concentré, et dénommé « *Neusalbutyromètre* », a donné des résultats très satisfaisants pour les laits crus et pour les laits ayant subi l'action de la chaleur (stérilisation, pasteurisation) ; mais il n'est pas encore applicable à tous les produits de laiterie, crèmes, beurres, etc. Ce procédé n'emploie ni alcali, ni acide pour la séparation, mais, d'après les indications de O. Wendler, un sel spécial livrée par Gerber et Cie, qui est un mélange de salicylates

et de citrates coloré en bleu. Ce sel est livré en doses avec l'alcool nécessaire. L'ancien butyromètre Gerber peut être utilisé, mais il faut une pipette de 9 cc. 7 pour la prise d'échantillon du lait et de 12 cc. pour la solution du réactif.

E. S.

**Recherche de l'alcool dénaturé dans les préparations alcooliques** (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 860). — On opère de la manière suivante pour déceler la présence de l'alcool dénaturé dans les liqueurs ou dans les préparations pharmaceutiques : on commence par prendre 100 cc. du produit à examiner ; on le distille et l'on recueille 10 cc. de distillatum ; on distille de nouveau, et l'on recueille 1 cc., qui doit contenir l'alcool méthylique et l'acétone.

Pour la recherche de l'alcool méthylique, on prend 6 cc. du distillatum obtenu ci-dessus ; on l'additionne de 4 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  au cinquième ; on ajoute ensuite, par petites portions et en refroidissant le mélange, 1 gr. de permanganate de potasse pulvérisé ; on filtre et l'on chauffe pour achever la décoloration ; on prend 1 cc. du liquide, qu'on additionne de 5 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré, en refroidissant le mélange dans la glace ; on ajoute 2 cc. 5 d'une solution récente de 0 gr. 20 de chlorhydrate de morphine dans 10 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré, et l'on agite ; si le liquide essayé contenait de l'alcool méthylique, il se produit une coloration rouge-violet foncé. Si la coloration est pâle et lente à se produire, il est bon de la comparer avec les colorations obtenues au moyen de solutions d'alcool méthylique de titre connu.

Pour la recherche de l'acétone, on prend, comme pour celle de l'alcool méthylique, 1 cc. du même distillatum, auquel on ajoute 1 cc. d'ammoniaque diluée au dixième ; au bout de deux heures, on ajoute 1 cc. de soude à 1 p. 100 et 1 cc. de solution récente de nitroprussiate de soude à 2,5 p. 100. Si le liquide essayé contenait de l'acétone, il se produit une coloration rouge, virant au violet après addition d'acide acétique.

**Recherche de l'acide benzoïque dans les aliments.** — M. O. BIERNATH (*Veröff. Milit. Sanitätsw.*, 1912, p. 59). — La réaction de Jonescu (1 goutte de chlorure de fer à 1 p. 100 et 3 gouttes ou plus d'eau oxygénée à 1 p. 100) est très sensible. On peut, par ce moyen, constater en un quart d'heure, par distillation, la présence de 1 milligr. d'acide benzoïque dans une matière alimentaire. La réaction est entravée par la présence d'acides minéraux, d'acides gras et autres acides volatils et par l'alcool. La destruction de l'acide salicylique en présence de l'acide benzoïque peut se faire au moyen du permanganate de potassium alcalin dans le distillatum obtenu en traitant la matière examinée avec 20 cc. d'eau et 0 cc. 5 de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ .

E. S.

**Recherche de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique dans le lait.** — M. E. PHILIPPE (*Mitteilungen Lebensm. Unt. u. Hygiene*, 1911, p. 377). — 100 cc. de lait sont introduits dans un grand becherglas et additionnés de 40 cc. de liqueur de Fehling et de 10 cc. de NaOH normale; on ajoute 150 à 200 cc. d'eau, de manière à obtenir un volume total de 300 à 350 cc.; on agite fortement avec une baguette de verre; quelques minutes après, on filtre; le filtratum est versé dans un entonnoir à séparation et, après addition de 5 cc. d'HCl concentré, on agite deux ou trois fois avec de l'éther; ce liquide, soigneusement séparé, est versé sur un filtre à plis et reçu dans une capsule plate en verre; on le fait évaporer doucement en le maintenant sur un bain-marie au-dessous du point d'ébullition; si le résidu a une tendance à la cristallisation, ce qui est le cas pour une teneur d'au moins 2 milligr. d'acide benzoïque ou salicylique pour 100 cc. de lait, on recouvre la capsule avec un verre de montre dont la convexité est tournée vers le bas, et l'on place dans la concavité un peu d'eau froide; on met le tout sur un bain de sable pour la sublimation. La forme cristalline du produit sublimé peut s'observer au microscope; pour les réactions d'identité, on reprend par quelques gouttes d'eau.

S'il y a de l'acide salicylique, la recherche qualitative ne présente pas la moindre difficulté. Ce corps se sublime en forme de fines aiguilles, qui, avec le perchlorure de fer ou l'alun de fer, donnent la coloration violette connue. Même en présence de quantités extrêmement faibles d'acide salicylique, ne pouvant pas être isolées par sublimation, la réaction du perchlorure de fer est absolument sûre.

La recherche de l'acide benzoïque est plus délicate.

M. A. Jonescu utilise la transformation de l'acide benzoïque en acide salicylique par oxydation au moyen de l'eau oxygénée; 1 cc. d'une solution à 1 p. 1000 d'acide benzoïque est additionnée d'une goutte d'un mélange formé d'une partie de perchlorure de fer ( $D = 1,28$ ) avec 9 parties d'eau, ainsi que d'une goutte d'eau oxygénée diluée au dixième; le mélange prend d'abord une coloration jaunâtre, qui, au bout d'une heure, devient nettement violette.

MM. Von der Heide et Jacob opèrent de la manière suivante: le résidu de l'éther est repris par 1 à 3 cc. de liqueur de soude N/3; la solution est versée dans un tube à essai et évaporée à 110-115°; au résidu sec et refroidi on ajoute 5 à 10 gouttes de  $SO_4H_2$  concentré et un peu de nitrate de potasse. Les matières étrangères qui peuvent se trouver présentes sont d'abord détruites, puis a lieu la nitration de l'acide benzoïque. Pour obtenir ces deux résultats, le mélange est chauffé pendant 10 minutes sur un bain de glycérine de 120-130°, température qui ne doit être dépassée en aucun cas; on laisse ensuite refroidir; on ajoute 1 cc. d'eau;

on rend nettement ammoniacal ; on détruit par une courte ébullition le nitrite d'ammonium qui a pu se former, et on laisse tomber avec précaution une goutte de sulphydrate d'ammoniaque sur la surface du liquide. S'il y a de l'acide benzoïque, on obtient un anneau rouge-brun plus ou moins fortement coloré. Si l'on agite, la couleur se communique à tout le liquide.

N. B.

---

**Essence servant à falsifier l'essence de santal.** — M. W. LENZ (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 461). — L'écorce du Karambusi, *Warburgia Stuhlmanni*, est vendue à Zanzibar pour les mêmes usages que le santal.

L'essence peut servir à falsifier l'essence de santal d'Afrique. Voici ses constantes :

Densité à 20° = 0,9864.

$\alpha_D = - 41^{\circ}77$ .

Indice de réfraction = 1,51269 à 20°.

— de saponification = 11,2.

— d'acétyle = 100,3 correspondant à 40 p. 100 d'alcool évalué en santatol, mais la présence de ce dernier n'a pas été démontrée.

Cette essence s'oxyde rapidement à l'air en prenant une coloration rouge. Elle donne une solution limpide avec son poids d'alcool à 90°, différant par ce seul point de l'essence de santal de l'est africain obtenue par Schimmel d'une espèce d'Osyris.

A. D.

---

**Huile d'amandes** (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1912, p. 41). — Un procédé simple de recherche des falsifications de cette huile consiste à introduire dans une éprouvette un fragment de cuivre pur du poids de 1 gr. et à verser à la surface 7 cc. d'huile suspecte et 10 gr. d'AzO<sup>3</sup>H (D = 1,50). La réaction se produit aussitôt et les vapeurs nitreuses se dégagent abondamment en agitant le liquide huileux ; après 12 heures de repos dans un endroit frais, on obtient les caractères suivants :

*Huile pure.* — Masse demi-liquide de couleur jaune vif ; la couche inférieure est solide ; à la longue, la solidification est complète.

*Huile d'ailette.* — Masse liquide de couleur rouge-brun assez intense.

*Huile de sésame.* — Masse solide de consistance butyreuse, de couleur jaune sale dans la partie moyenne ; les couches supérieure et inférieure jaune-rougeâtre.

*Huile d'arachide.* — Masse solide de consistance butyreuse ; la couche supérieure est jaune clair et la couche inférieure jaune-rouge.

*Huile de noyaux.* — Masse semi-liquide d'un jaune vif ; la

couche inférieure est solide avec auréole rosée à la zone de séparation du liquide acide; la solidification devient complète à la longue.

*Huile de coton.* — Masse solide butyreuse de couleur rouge-brun un peu plus sombre dans la couche inférieure.

*Huile d'olive.* — Masse solide jaune très pâle, presque blanche.

*Huile de pignons.* — Masse demi-fluide de couleur brun foncé uniforme. Pour cette dernière huile, le savon calcaire obtenu par le traitement au lait de chaux donne, avec la solution concentrée de potasse, à chaud, l'odeur pénétrante et caractéristique de l'alcool caprylique.

L'addition de 10 à 15 p.100 d'une quelconque de ces huiles à l'huile d'amandes peut être décelée par ce procédé.

A. D.

---

**Huile de thé.** — M. C. H. LAWALL (*Merck's Report*, 1912, p. 128). — Les graines du *Thea sasanqua* donnent, par expression, une huile qui renferme une notable proportion de saponine, laquelle s'oppose à son emploi comme huile comestible. L'huile extraite par les dissolvants est à peu près exempte de saponine.

Densité = 0,9165 à 15°.

Indice d'acidité = 1,52.

— de saponification = 196,55.

— d'iode = 86,7.

— réfractométrique (Zeiss) = 62° à la température de 25°.

A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

**Les dérivés tartriques du vin**, quatrième édition, par le Dr P. CARLES, correspondant de l'Académie de médecine, lauréat de l'Institut, ex-chargé de cours à la Faculté de médecine de Bordeaux. 1 vol. de 230 pages. Fêret et Fils, rue de Grassi, Bordeaux, et Mulo rue Hautefeuille, Paris, éditeurs. Prix 4 fr. 50; par la poste franco : 4 fr. 80. — La rapidité avec laquelle les trois premières éditions de l'ouvrage de M. Carles ont été épuisées indique l'utilité de ce livre et permet de préjuger le succès qui attend cette quatrième édition. Au moment où la consommation de l'acide tartrique et des tartrates s'élève sans cesse, il est bon que chacun puisse bien connaître leur origine, leurs variétés naturelles, les modes d'extraction. Les chimistes praticiens nous paraissent tout indiqués pour démontrer que ces tartrates constituent dans la cuvée de vendange une seconde récolte, digne d'être prise en sérieuse considération dans tous les pays du monde viticole. N'oublions pas, d'ailleurs, que les dérivés tartriques constituent chez nous un produit chimique de premier ordre, puisque, en sus de la belle part qu'elle consomme, la France à elle seule en exporte pour vingt millions par an.

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Interprétation des résultats d'analyse des vins en Suisse** (*Texte proposé pour la révision à la demande du ministère de l'Intérieur suisse par l'Association des chimistes, d'après la communication du ressort de la Commission d'analyses des produits alimentaires et d'hygiène, publié par l'Administration d'hygiène suisse*).

*Vin.* — I. — *Définitions* : 1° Le vin est la boisson provenant de la fermentation alcoolique du jus de raisins frais (moût) sans addition d'autres produits que ceux usités dans la vinification.

*Sausser* est le moût en fermentation.

2° a) Le *vin rouge* est le vin fait de raisins noirs dont le jus a été exprimé après fermentation partielle ou complète.

b) Le *vin blanc* est le vin fait de raisins blancs ou de raisins noirs vinifiés en blanc.

c) Le *Schiller* est le vin fait de raisins blancs et noirs mélangés. Le mélange de vin rouge et de vin blanc n'est pas à considérer comme *Schiller*.

d) Le *rosé* (vin doux) est un vin rouge clair, fait de raisins noirs qui n'ont pas fermenté ou ont fermenté très peu sur le marc.

3° Sous le nom de vins coupés, on ne peut désigner que le mélange de vins avec d'autres vins.

4° Les coupages de vins blancs et de vins rouges sont à déclarer : coupage de vins rouge et blanc.

### IV. — *Manière de calculer.*

1° *Extrait sans sucre.* — Extrait moins les substances réduisant la liqueur de Fehling.

2° *Acidité non volatile.* — La somme des acides, moins l'acidité volatile (calculée en acide acétique).

3° *Extrait-reste.* — L'extrait sans sucre, moins les acides non volatils.

### VI. — *Règles pour les désignations.*

#### A. — POUR TOUTS LES VINS.

1° Les boissons qui, sous désignation de vin avec ou sans indication d'origine, sont mises dans le commerce et qui n'entrent pas dans la définition du paragraphe I sont à considérer comme falsifiés.

#### B. — POUR LES VINS AVEC INDICATION EXACTE DE PROVENANCE.

Pour l'appréciation des vins d'après l'origine (lieu de production, situation, cépage), ou d'après l'indication de l'année, il faut établir la comparaison par la dégustation.

#### C. — POUR LES VINS SANS DÉSIGNATION D'ORIGINE OU AVEC UNE DÉSIGNATION INEXACTE.

a) Les *vins rouges* doivent avoir au moins 48 gr. d'extrait sans sucre par litre.

Les *vins rosés* et *Schiller* au moins 47 gr.

Les *vins blancs* au moins 45 gr.

b) Les *vins rouges* doivent donner au moins 4gr.7 de cendres par

litre (*Cette prescription ne s'applique pas aux vins rosés et Schiller*).  
Les vins blancs doivent contenir au moins 4gr.3 de cendres par litre.

c) Les poids en extrait et en acide non volatil pour les poids alcooliques suivants (en volume 0/0) doivent être au minimum :

Alcool	Acide non volatil pour vins rouges, Schiller, rosés et vins blancs	Extrait-reste	
		vins rouges, Schiller et rosés	vins blancs
7	6,6	10,5	8,5
8	5,6	11,0	9,0
9	5,0	11,5	9,5
10	4,4	12,0	10,0
11	4,1	12,5	10,5
12	3,8	13,0	11,0
13	3,6	13,5	11,5

2° Les vins sans désignation ou à désignation inexacte qui contiennent moins de 7 vol. p. 100 d'alcool sont considérés comme falsifiés.

### ERRATA

Dans le numéro de mai 1912, p. 181 : sur la *précipitation du zinc*, etc., le nom de l'auteur, E. SCHIRM, a été omis.

Dans le numéro du 15 juin, p. 226, au bas de la page, corriger le nom de l'auteur et lire *HECZKO*, au lieu de : *HEEZKS*.

Dans le même article, p. 228, modifier de la manière suivante la dernière phrase; au lieu de : *l'azote total*, lire : *le soufre susceptible d'être solubilisé par les acides*.

Dans le n° du 15 juin, p. 202, lire : *P. WENGER*, au lieu de : *G. WENCER*.

### DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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.

**CHIMISTE** libérable du service militaire en septembre, ayant travaillé 5 ans dans un laboratoire agréé, demande place dans laboratoire analogue ou officiel. Ecrire à Marcel Vigneron, soldat au 162° d'infanterie à Verdun (Meuse).

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Sur la séparation du fer et du titane,

Par M. F. BOURION.

La séparation quantitative du fer et du titane offre un grand intérêt, car, en dehors de certaines opérations de la voie humide, on la rencontre dans l'analyse de minéraux, tels que l'*ilménite*, le *rutile*, etc.

Les méthodes de la voie humide sont longues et peu satisfaisantes.

Friedel et Guérin (1) ont indiqué une méthode par voie sèche, donnant des résultats exacts; en faisant agir un mélange de chlore et de gaz chlorhydrique sur le mélange des deux oxydes titanique et ferrique, chauffés à haute température, l'oxyde de fer se sépare à l'état de perchlorure  $\text{FeCl}_3$ , volatil, de l'acide titanique inaltéré, mais cette méthode exige le réglage de deux appareils et une température élevée.

J'ai pensé qu'on pouvait utiliser avec avantage les propriétés chlorurantes du chlorure de soufre pour résoudre ce problème analytique.

A la vérité, bien que l'acide titanique résiste plus que l'oxyde ferrique à l'action du mélange de chlore et du bichlorure de soufre, la vitesse et la température d'attaque des deux oxydes sont si voisines que je n'ai pas réussi à les séparer par ce réactif.

Je n'ai pas réussi davantage en employant un courant d'oxygène entraînant des vapeurs de chlorure de soufre; s'il y a beaucoup d'oxygène dans le mélange, l'oxyde ferrique est attaqué très incomplètement; s'il y a peu d'oxygène, le titane est entraîné en même temps que le fer.

J'ai également essayé sans succès, dans le même but, le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ou son mélange avec le chlore; l'oxyde ferrique et l'acide titanique ne sont que faiblement attaqués par ce réactif; on voit par là qu'on ne peut fonder sur l'emploi du chlorure de sulfuryle une méthode de transformation des oxydes en chlorures, puisque l'oxyde ferrique est un des composés oxygénés les plus faciles à chlorurer.

J'ai obtenu de bons résultats en utilisant le mélange de gaz chlorhydrique et de protochlorure de soufre, car, si la quantité de chlorure de soufre entraîné est suffisamment faible, l'oxyde de

(1) *Annales de chimie et de phys.*, 5<sup>e</sup> sér., t. VIII, 1876, p. 45.

fer est transformé en chlorure volatil, et l'acide titanique n'est pas attaqué. Aussi importe-t-il d'opérer dans des conditions précises :

1° A 200°, température à laquelle commence l'attaque de l'oxyde ferrique, et jusqu'à 400°, le courant de gaz chlorhydrique ne doit pas dépasser 75 bulles par minute, et, à la température de 700° à 750°, à laquelle on achève l'opération, la vitesse ne doit plus être que de 40 bulles par minute.

2° A cause des grandes variations de tension de vapeur du chlorure de soufre avec la température, ce liquide doit être à une température bien déterminée ; je l'ai porté à 0° ; la dimension du récipient qui le contient, rapportée à la quantité de réactif utilisé, doit être également fixée.

Le gaz chlorhydrique desséché arrive dans un ballon d'une contenance de 160 à 170 cc., entouré de glace et dans le fond duquel on a placé 2 cc. environ de protochlorure de soufre ; l'extrémité du tube qui amène le gaz chlorhydrique dans le ballon est à une distance de 4 à 10 millim. de la surface du liquide ; ce ballon est en relation avec un tube de verre d'Iéna chauffé sur une grille à analyse et contenant le mélange des deux oxydes, placé dans une nacelle de porcelaine ; à la suite, on a disposé un tube de Will et Warentrapp contenant de l'eau ; de là un double avantage sur la méthode de Friedel et Guérin : simplification d'appareil et abaissement de la température d'attaque.

J'ai pu faire ainsi la séparation en opérant sur des mélanges en toutes proportions des deux oxydes (teneur en  $TiO_2$  comprise entre 1,5 et 80 p.100 environ), sur des mélanges obtenus en les précipitant ensemble par l'ammoniaque dans le mélange de solutions de titres connus de sulfates titanique et ferrique.

Le mélange des oxydes, calciné au bec Bunsen, est pulvérisé pour être expérimenté. La prise doit subir la correction qui correspond à la dissolution dans la poudre de l'air et de la vapeur d'eau, en déterminant sa perte au feu (voisine de 1 p.100). La masse analysée est comprise entre 3 et 4 décigr., sauf pour les mélanges à haute teneur en fer, dont on prend environ 5 décigr.

La durée d'une opération est variable ; elle est rapide pour les mélanges riches en acide titanique (2 h. 1/2 à 3 heures) ; elle est plus lente pour les mélanges riches en fer ; elle dépasse rarement 4 heures.

Lorsque le tube est presque refroidi, on chasse le gaz chlorhydrique par un courant d'air sec, et l'on détermine le poids d'acide titanique en pesant la nacelle ; la tare de celle-ci doit être reprise, car il a pu y avoir une attaque.

On dose le fer en le précipitant par l'ammoniaque dans les eaux du laveur absorbant, auquel on a ajouté l'eau de lavage du tube, après avoir préalablement oxydé par l'acide nitrique ; car, à température élevée, il se forme parfois du chlorure ferreux par suite de l'action réductrice du chlorure de soufre ; il arrive même que le chlorure ferreux se transforme en oxyde salin  $\text{Fe}^3\text{O}^4$  sous l'action de la vapeur d'eau formée ; on le dissout alors dans HCl chaud, additionné de quelques cristaux d'iodure de potassium.

Le résidu d'acide titanique est blanc ou coloré superficiellement en jaune ou en jaune-rouge ; j'ai constaté qu'il ne contenait pas de fer, en le reprenant par HCl chaud, et que le distillatum ne renfermait pas de titane par la réaction très sensible de l'eau oxygénée. Voici les résultats obtenus :

	TiO <sup>2</sup> p.100		Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> p 100	
	pris	trouvé	pris	trouvé
1. . . .	1,65	1,72	98,35	»
2. . . .	1,65	1,75	98,35	98,31
3. . . .	3,25	3,24	96,75	»
4. . . .	3,25	3,32	96,75	96,92
5. . . .	7,75	7,65	92,25	93,11
6. . . .	7,75	7,77	92,25	»
7. . . .	7,75	7,60	92,25	»
8. . . .	14,39	14,43	85,61	»
9. . . .	14,39	14,29	85,61	86,12
10. . . .	19,38	19,71	80,62	»
11. . . .	45,68	45,70	54,32	54,30
12. . . .	45,68	45,70	54,32	»
13. . . .	45,68	45,61	54,32	54,79
14. . . .	45,68	45,59	54,32	54,26
15. . . .	45,68	45,25	54,32	54,71
16. . . .	80,79	81,32	19,21	»
17. . . .	80,79	80,53	19,21	19,64

J'ai pu de même faire l'analyse d'un fer titané en 2 h. 1/2 en opérant sur 0 gr.39. J'ai obtenu :

TiO <sup>2</sup> . . . . .	51,70 p.100
FeO. . . . .	48,30 »

J'ai constaté d'ailleurs que le gaz chlorhydrique sec attaque l'oxyde de fer dans le mélange des deux oxydes, dans des conditions de température voisines de celles observées avec le mélange précédent ; mais l'attaque est beaucoup plus lente. En particulier, en opérant avec le mélange 4, après 6 h. 35, le résidu était de 4,35 p.100 au lieu de 3,25, parce qu'il restait du fer, alors qu'il n'a fallu que 3 h. 20 avec le mélange de gaz chlorhydrique et de chlorure de soufre, en opérant sur une masse plus grande d'oxydes.

Je me propose d'appliquer cette méthode à la séparation de l'oxyde ferrique d'avec l'alumine et l'oxyde chromique.

### **Préparation de l'acide iodique en vue du dosage de l'oxyde de carbone,**

Par M. MAURICE NICLOUX.

L'oxydation de l'oxyde de carbone par l'acide iodique avec mise en liberté d'iode, appliquée d'abord à la recherche qualitative de ce gaz dans l'air, a été utilisée pour la première fois dans un but quantitatif (détermination de  $\text{CO}^2$  produit) par le professeur A. Gautier. Plus tard, en 1898 (1), j'ai proposé le dosage de l'iode, d'une très grande sensibilité, en vue de la recherche également quantitative de traces d'oxyde de carbone dans l'air, et c'est ainsi qu'ont opéré les expérimentateurs qui m'ont suivi, notamment MM. Albert Lévy et Pécoul (2). L'appareil de ces auteurs et le dosage de l'iode ne diffèrent pas sensiblement de ceux que j'ai fait connaître : l'appareil a été mis sous une forme portable ; l'arrêt de l'iode a été obtenu par le chloroforme au lieu et place de la potasse que j'avais indiquée.

Cette méthode ne peut conduire à des résultats précis que si l'acide iodique employé présente un degré suffisant de pureté et ne libère pas de l'iode d'une façon indéfinie, même avec de l'air pur. On comprend alors l'intérêt qui s'attache à l'obtention simple, rapide, d'acide iodique remplissant cette condition essentielle. C'est là le but du présent travail ; j'ajoute que la préparation de l'acide iodique offre en elle-même un réel intérêt, comme en témoignent les travaux de Marcel Guichard (3), de V. Auger (4), de G.-P. Baxter et G.-S. Tilley (5).

(1) MAURICE NICLOUX. *Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces* (Comptes rendus, 1898, t. CXXVI, p. 746, et Comptes rendus de la Société de Biologie, 1898, 10<sup>e</sup> s., t. V, p. 256). — Id. *Dosage chimique de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air* (Annales de chimie et de physique, 1898, 7<sup>e</sup> s., t. XIV, p. 565-575). On trouvera dans ces notes et mémoire la bibliographie antérieure à 1898. Voir aussi *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 158.

(2) ALBERT LÉVY et A. PÉCOUL. *Dosage de l'oxyde de carbone dans les atmosphères confinées*. (Comptes rendus, 1905, t. CXL, p. 98) ; ALBERT LÉVY. *L'oxyde de carbone et la santé publique* (La Nature, 28 octobre 1905, p. 337).

(3) MARCEL GUICHARD. *Préparation d'anhydride iodique pur* (Comptes rendus, 1909, t. CXLVIII, p. 923 ; Bulletin de la Société chimique, 1909, 4<sup>e</sup> s., t. V, p. 722-727).

(4) V. AUGER. *Oxydation de l'iode par l'eau oxygénée* (Comptes rendus, 1911, t. CLII, p. 712).

(5) G. P. BAXTER et G. S. TILLEY. *A Revision of the atomic weights of iodine and silver* (The Journal of the American chemical Society, 1909, t. XXXI, p. 201-221).

*Préparation de l'acide iodique.* — J'ai employé la méthode ancienne de Stas (1), consistant à attaquer l'iode par l'acide nitrique, méthode qui a toujours été considérée comme longue, pénible et donnant de fort mauvais rendements. Aucun de ces reproches n'est justifié par l'emploi de la technique suivante : dans un ballon de 150 cc., on introduit 70 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  fumant, pur, de densité 1,515-1,520 (soit 100 gr. environ) et on le plonge à moitié dans un bain-marie d'une température de 78°-80°, telle que celle de l'acide atteigne 70°-73° (2). On ajoute alors, par petites fractions de 0 gr. 5 environ, et en agitant de temps en temps, 15 gr. d'iode bi-sublimé pulvérisé ; l'oxydation a lieu immédiatement, avec dégagement abondant de vapeurs rutilantes ; lorsque la totalité de l'iode est introduite dans le ballon, ce qui demande 30 à 45 minutes, on élève lentement la température de l'acide jusque vers 80°-85°, et l'on attend que le dégagement de vapeurs nitreuses ait à peu près complètement cessé, ce qui demande à nouveau 30 à 45 minutes ; à ce moment, l'iode a disparu et a fait place à une poudre blanchâtre, fine, dense, surmontée d'un liquide rougeâtre qui n'est autre chose que l'acide iodique pratiquement insoluble dans l'acide nitrique qui le baigne (3) ; cet acide est éliminé, pour la plus grande partie, par décantation et jeté.

L'acide iodique, imprégné d'acide nitrique, est dissous dans 50 cc. d'eau distillée chaude et transvasé dans une fiole conique ; on fait bouillir ; il se dégage d'abord des vapeurs violettes d'iode, provenant très vraisemblablement de la décomposition d'un peu de peroxyde d'iode mélangé à l'acide iodique, puis le liquide se décolore ; on continue l'ébullition, et, à un moment donné, lorsque le volume est très fortement réduit, on voit la liqueur blanchir, devenir laiteuse, l'ébullition changer de caractère, en même temps que se produit une précipitation en masse d'acide iodique cristallisé, qui tapisse en un instant tout le fond de la fiole conique ; on retire du feu ; on laisse refroidir, et l'on jette à nouveau le liquide nitrique qui accompagne les cristaux.

L'acide iodique est dissous à chaud dans 10 cc. d'eau et transvasé dans une petite capsule de porcelaine ; on évapore douce-

(1) J.-S. STAS *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels.* 1 vol. in-4°, 311 pages. Bruxelles, M. Hayez, éditeur ; 1865. Voir page 116 : *Préparation de l'acide iodique.* Reproduit dans J.-S. STAS. *Œuvres complètes.* Bruxelles, Th. Falk, éditeur, 1894. 3 vol. in-4°. Voir t. I, note 8, p. 543.

(2) Au-dessous de 70°, l'iode est à peine attaqué ; vers 80°, on distille de l'acide.

(3) Cette insolubilité a été bien étudiée par Guichard (*Loco citato*).

ment à feu nu tant qu'il reste de l'eau, puis à sec, sur un petit bain de sable à 175°-200°, en agitant constamment dès que la masse est à peu près exempte d'eau ; ce qui reste d'acide nitrique s'élimine ainsi ; pour en faire disparaître les dernières traces, on redissout la poudre sèche dans 7 cc. d'eau ; on évapore à siccité ; on répète enfin cette opération une seconde fois. Si l'acide iodique, qui se présente alors sous forme blanchâtre, doit être utilisé en vue du dosage de l'oxyde de carbone, on l'introduit immédiatement dans un tube en U, qu'on scelle à la lampe, et on l'immerge dans un bain d'huile à 180°-190° ; on y fait passer alors quelques litres d'air pur ; cette opération terminée, on porte à 150°, et, avec de l'air pur, l'acide iodique ainsi préparé ne fournit plus d'iode ou du moins n'en fournit que des quantités qui ne dépassent pas 0 milligr. 01 pour 2 litres d'air.

*Rendement.* — D'après la réaction



il faut, pour oxyder 15 gr. d'iode, employer 37 gr. 2 d'acide nitrique (j'indique 100 gr., soit 2,68 fois plus), et l'on doit obtenir 20 gr. 75 d'acide iodique  $\text{IO}^3\text{H}$ . Or, la préparation, telle qu'elle vient d'être décrite, fournit 17 gr. 5 de produit final, soit 84,2 p. 100 (en récupérant ce qui reste dans l'acide nitrique éliminé, on pourrait en obtenir au total 19 gr. 27, soit 92,8 p. 100) ; c'est dire que le rendement est très satisfaisant.

Pourquoi ces résultats diffèrent-ils si considérablement de ceux de Stas, qui indique un rendement de 18 p. 100 de la quantité théorique d'acide iodique, et cela, en employant 4 fois la quantité nécessaire d'acide nitrique ? A n'en pas douter, c'est dans la concentration de l'acide employé pour l'attaque qu'il faut rechercher les raisons de cette différence ; en effet, au-dessous d'une densité de 1,480, l'acide nitrique n'attaque plus l'iode, ainsi que le montrent les deux séries d'expériences suivantes :

*Première série.* — On attaque, dans les conditions décrites, une même quantité d'iode (1 gr. 5) par un grand excès d'acide (5 fois la quantité théorique), mais de concentration différente ; avec un acide de densité 1,518 et 1,506, l'attaque est complète ; avec un acide de densité 1,496, l'attaque est faible ; avec un acide de densité 1,483, l'attaque est nulle ou à peu près ; or, ce dernier acide, qui marque 47° B., contient 86 à 87 p. 100 d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; il est encore très fumant.

*Deuxième série.* — On attaque un même poids d'iode, 15 gr., par des quantités variables, 30, 35, 40, 50, 70 cc., soit de 45 à 100 gr. environ d' $\text{AzO}^3\text{H}$  de densité 1,518 à 15°. Cet acide se dilue

au fur et à mesure de l'oxydation, du fait d'une formation d'eau concomitante, et, dans les quatre premières opérations où les quantités d'acide sont cependant suffisantes *théoriquement*, la réaction néanmoins s'arrête d'elle-même laissant un excès d'iode non attaqué; les rendements (1) sont d'ailleurs respectivement de 8 gr. (38,6 p. 100); 8 gr.5 (40,9 p. 100); 10 gr. (48,2 p. 100); 14 gr.4 (69,4 p. 100); de plus, si l'on prend la densité de l'acide résiduel dans les troisième et quatrième opérations, on la trouve égale à 1,478 et à 1,482, ce qui concorde avec la première série d'expériences. Réciproquement, si l'acide est en quantité telle que la densité de l'acide nitrique résiduel dépasse 1.480 — et cela a été le cas dans la dernière opération, où, avec 70 cc. = 100 gr. (2) environ d'acide nitrique concentré elle fut trouvée égale à 1,490 — l'iode est alors entièrement oxydé, et le rendement est fort élevé (92,5 p. 100).

De ces expériences on peut conclure que l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique de concentration convenable ( $d = 1,515$  à  $1,520$  à  $15^\circ$ ) ne présente aucune difficulté; elle fournit de l'acide iodique avec de très bons rendements et, ainsi préparé, cet acide convient particulièrement bien au dosage de traces d'oxyde de carbone dans l'air.

---

### **Recherche de l'arsenic et du plomb dans les vins, les lies et les pépins provenant de vignes traitées à l'arséniate de plomb,**

Par MM. CARLES et L. BARTHE.

Le traitement des vignes par les bouillies mercurielles, arsenicales et plombifères a préoccupé avec juste raison, à différentes reprises, l'Académie de médecine au point de vue des conséquences pouvant résulter de l'emploi de ces toxiques. Malgré les sages conseils de cette savante Compagnie et les vœux émis par elle, malgré les avis défavorables donnés par plusieurs Conseils d'hygiène, et en particulier par celui de la Gironde en 1907, les pouvoirs publics tolèrent la diffusion des toxiques pour les besoins de l'agriculture. Alors que le ministre de l'Intérieur se refuse, au nom des lois et règlements en vigueur, à accorder aux industriels qui la lui demandent l'autorisation de vendre aux viticulteurs

(1) Rendements totaux, en récupérant tout ce qui est en solution dans  $AzO^3H$ .

(2) C'est justement cette proportion de 100 gr. d'acide pour 15 gr. d'iode que j'indique dans les détails de la préparation. Voir plus haut.

des substances chimiques toxiques, le ministre de l'Agriculture, par l'organe de ses professeurs, vante les heureux effets de leurs propriétés insecticides et favorise la pratique de ces opérations dangereuses pour la santé publique.

Sans nous appesantir sur les dangers que peuvent présenter les traitements insecticides de la vigne, il nous a paru intéressant de publier les résultats obtenus dans l'analyse des vins, des lies et des pépins provenant de vignes traitées par l'arséniat de plomb. Ces résultats, rapprochés de ceux de MM. Breteau (1), L. Moreau et E. Vinet (2), Porchet (3), F. Muttelet et F. Touplain (4), apporteront de nouveaux arguments aux pouvoirs publics quand il leur plaira de sortir de leur réserve pour solutionner cette question si intéressante d'hygiène générale.

Un grand propriétaire viticulteur du sud-ouest de la France, dont les vignes étaient progressivement envahies et dévastées par les insectes ampélophages, a fait, en 1911, les expériences que nous décrivons ci-après. Comme insecticide, il n'a employé que l'arséniat de plomb, seul et relativement pur. Au lieu de préparer lui-même ce toxique par mélange des solutions à poids déterminés d'arséniat de sodium et d'acétate de plomb, il a préféré employer celui que Swift a préconisé en Californie. Ce produit est vendu en pâte tout dosé et prêt à être délayé dans l'eau et pulvérisé sans délai sur la vigne (5). Cette forme présente divers avantages : elle dispense de toute manipulation chimique les viticulteurs peu entraînés à ce genre de travail ; elle permet d'éloigner du chai ou du cuvier des sels toxiques qu'il est facile de confondre avec d'autres ; enfin, elle élimine de l'insecticide lui-même tous les sels inertes résultant du mélange des substances génératrices ; or, l'expérience démontre que ces sels inertes ne font qu'atténuer l'action toxique de l'arséniat de plomb et diminuent, en outre, son adhérence aux organes de la vigne. On a délayé dans l'eau la pâte à l'arséniat de plomb à la dose de 4 kilogrammes pour 250 litres d'eau, dose minima pour produire un effet bien net. Dans ces conditions, l'adhérence et la toxicité

(1) Société de pharmacie de Paris, séance du 3 juin 1908.

(2) *Comptes rendus*, 1910, 451, p. 1147.

(3) *Journal suisse de chimie et de pharmacie*, 1910, p. 694.

(4) *Annales des falsifications*, janvier 1912, p. 9.

(5) Il est entendu que la préparation de cette pâte d'arséniat de plomb peut être exécutée par tous les marchands de produits chimiques. Elle consiste, en effet, à faire dissoudre dans l'eau, d'un côté de l'arséniat de sodium, et d'un autre côté de l'acétate de plomb ; ces deux solutions sont mélangées et abandonnées au repos. On rejette ensuite le liquide surnageant, et l'on ne conserve que le précipité blanc formé d'arséniat de plomb.

sont telles que, lorsqu'au bout de huit à dix jours, les altises reviennent de chez le voisin, elles sont encore empoisonnées.

L'épandage a été fait avec un appareil à air comprimé, présentant des avantages pratiques; étant, en effet, presque constamment, sous pression, il laisse tout ce temps la main de l'ouvrier libre, ce qui lui permet de concentrer son attention sur les points de la vigne à atteindre. Les traitements ont précédé de quelques jours la date des pontes; c'est pourquoi on les a faits du 6 au 10 mai, et ensuite du 28 mai au 4 juin. On a estimé trop aléatoire de ne faire qu'un seul épandage au moment de la deuxième ponte en vue d'empoisonner en même temps les jeunes vers de la première ponte et les œufs de la seconde.

Le prix de revient a été de deux francs par mille pieds et par traitement. Dans les endroits où la vigne a été traitée aux dates précisées, l'altise n'a commis aucun dégât. Pour l'eudémis, les résultats ont été moins brillants; afin d'agir d'une façon plus efficace, il a fallu deux personnes par pulvérisateur; l'une s'occupant de la machine, l'autre présentant la manne au jet; avec une seule personne par appareil, les résultats sont relativement moins satisfaisants.

Le 6 juin, au commencement de la floraison, la dose précédente d'arséniate a été réduite de moitié, et la vigne a reçu un épandage supplémentaire en vue de la destruction de l'eudémis. L'éclosion des œufs de la première génération d'eudémis étant à peine commencée, on a constaté les résultats suivants :

Pour 212 mannes déjà traitées . . . . .	52 nids	Pour 252 mannes non traitées . . . . .	308 nids
Pour 219 mannes déjà traitées . . . . .	51 nids	Pour 206 mannes non traitées . . . . .	221 nids
Soit 24 nids pour 100 à vers morts.		Soit 115 nids pour 100 à vers tous vivants (1).	

*Analyses.* — Les vins, lies et pépins que nous avons analysés provenaient de deux cuvées distinctes : la première cuvée avait

(1) Ce tableau, aisément compréhensible pour les viticulteurs, surtout pour ceux de la Gironde, mérite un éclaircissement pour toutes autres personnes.

Notons d'abord qu'en langage de viticulture méridionale, le mot *manne* signifie inflorescence du raisin ou encore le raisin avant, pendant ou peu de temps après la floraison.

Dans l'expérience viticole dont il est question dans notre note, le propriétaire avait à lutter à la fois contre deux espèces d'insectes : les altises et les eudémis.

Dans un champ de vignes, il a fait consécutivement deux traitements, en vue de l'altise surtout, et cet insecte n'a commis aucun dégât.

Un peu plus tard, le 6 juin, il a fait un traitement supplémentaire ayant pour but la destruction de l'eudémis.

Quelques jours après ce troisième traitement, désirant se rendre compte

été faite avec des raisins rouges dont les mannes avaient été à dessein surchargées, avant la formation du fruit, d'une proportion *exagérée* d'arséniate de plomb. La deuxième cuvée provenait de raisins rouges dont les mannes n'avaient reçu que les doses normales, c'est-à-dire suffisantes, d'arséniate de plomb, fixées dans le cours de cette note. Les vendanges ayant eu lieu dans les premiers jours d'octobre, c'est avec les produits bruts des écoulements faits quinze jours après que les analyses ont été exécutées.

On a traité séparément : 1° le vin liquide ; 2° les lies amenées en consistance sirupeuse par décantation ; 3° les pépins.

Pour *obtenir l'arsenic*, chacun de ces produits a subi la méthode azoto-sulfurique de Denigès (1), jusqu'à réduction à un liquide final incolore. Les dosages d'arsenic ont été exécutés à l'aide de l'appareil de Marsh, monté en tenant compte des perfectionnements récents ; ils ont été contrôlés par la méthode de Bougault (2).

La destruction des pépins a été particulièrement pénible.

Pour *isoler le plomb et le caractériser*, nous avons mis en œuvre le procédé indiqué récemment par l'un de nous (3).

Les résultats obtenus ont été les suivants :

A. *Pour l'arsenic* :

- |  |  |
|--|--|
| I. Vin de vignes volontairement surchargées d'arséniate de plomb : pour 750 centimètres cubes de vin traité. . . . . | Traces absolument négligeables et dans tous les cas inférieures à 1/50 de milligramme. |
| II. Lies provenant de ce vin. . . . .  | 0gr.0028 d'arsenic par litre.  |
| III. Vin de vignes traitées sans exagération . . . . .   | Absence d'arsenic.   |

---

des effets qu'il avait produits, il compara les champs traités avec d'autres qui ne l'avaient pas été.

Dans le champ arséniaté, sur des cepes pris au hasard, il a compté un certain nombre de *mannes* qui renfermaient déjà des nids d'insectes.

Dans le champ non arséniaté, il a fait un travail analogue, et il a rapporté le tout à 100 ; il a alors constaté que, pour 100 mannes n'ayant pas reçu d'arséniate de plomb, il y avait 115 nids à vers encore *tous vivants* (une même manne contenait quelquefois deux nids) ; dans l'autre champ, pour 100 mannes ayant reçu de l'arséniate, il n'y avait que 24 nids à vers et ceux-ci étaient *tous morts*.

L'arséniate de plomb, appliqué en temps opportun sur les inflorescences de raisin, avait donc eu pour effet, non seulement de diminuer des 4/5 environ le nombre des nids d'insectes ampélophages, mais aussi de tuer toute la jeune génération qu'ils renfermaient.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 422 et 1903, p. 215.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 382.

(3) *Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1911, p. 441.

- IV. Lies provenant de ce vin. . . . . 0gr.0004 d'arsenic par litre.
- V. Pépins provenant de raisins ayant fourni ce dernier vin (on a opéré sur 200 gr. de pépins) . . . . . Absence d'arsenic.

**B. Pour le plomb :**

- I. Vin de vignes surchargées d'arséniate de plomb . . . . . Traces négligeables au point de vue chimique.
- II. Lies de ce vin . . . . . Traces nettes de plomb.
- III. Vin de vignes traitées sans exagération. Absence de plomb.
- IV. Lies provenant de ce vin. . . . . Traces de plomb.
- V. Pépins provenant de raisins ayant fourni ce dernier vin. . . . . Absence de plomb.

*Conclusions.* — Ces résultats démontrent :

1° Que les vins de vignes traitées par un excès d'arséniate de plomb renferment des traces d'arsenic et de plomb négligeables au point de vue chimique ;

2° Que les vins provenant de vignes normalement traitées par le même composé ne renferment ni arsenic, ni plomb ;

3° Que les lies provenant de raisins soumis aux traitements précédents renferment de l'arsenic et du plomb en quantités non négligeables.

Ces résultats se rapprochent très sensiblement de ceux de MM. L. Moreau, E. Vinet et Porchet, qui ont analysé des vins provenant de vignes traitées par l'arséniate de plomb et qui admettent que ces vins peuvent être consommés sans danger.

Ils sont différents en partie de ceux de MM. F. Muttelet, et F. Touplain, qui n'ont trouvé ni plomb ni arsenic dans les vins provenant de vignes soumises au même traitement ; ces auteurs n'indiquent pas, il est vrai, les doses d'arséniate de plomb employées, et nos résultats montrent cependant l'importance de cette indication.

Il est incontestable que, si le vin se trouvait accidentellement surchargé de lies, il pourrait renfermer des traces de toxiques.

Sans vouloir insister ici, plus qu'il ne convient, sur le côté hygiénique de cette question, nous pensons avoir apporté des renseignements intéressants en signalant les résultats que donnent les traitements de la vigne par l'arséniate de plomb.

---

**Recherche de la glycyrrhizine dans les pâtes et pastilles de réglisse,**

PAR M. P. GOUIRAND.

Depuis l'apparition du décret du 19 décembre 1910, qui est relatif aux produits de la sucrerie, de la confiserie et de la chocolaterie, et qui fixe une teneur minima en glycyrrhizine dans les

pâtes et pastilles de réglisse, il a paru plusieurs travaux relatifs à ce dosage.

Nous citerons notamment ceux de MM. Telle, Capin, L. et J. Gadais (1) et Cormimbœu. (2).

Enfin, le Codex de 1908, page 693, indique un procédé de dosage de la glycyrrhizine dans le suc de réglisse officinal.

Tous les procédés de dosage de la glycyrrhizine décrits sont basés sur ce fait que l'addition d'un acide à une solution aqueuse de suc de réglisse en précipite l'acide glycyrrhizique, qui est peu soluble dans l'eau. Le précipité, séparé du liquide limpide et lavé, est redissous dans l'eau ammoniacale. Le résidu d'évaporation de cette solution constitue la glycyrrhizine primitivement contenue dans la prise d'essai du suc analysé.

Le Codex de 1908 prescrit d'effectuer la précipitation par addition de XXX gouttes d'HCl officinal à une solution de 2 gr. de suc, desséché à 100°, dans 100 cc. d'eau, et, après 24 heures de repos, de laver le précipité séparé avec 24 cc. d'eau distillée employés en trois fois.

M. Capin a observé que les 100 cc. de solution de suc noir de réglisse dont parle le Codex, après un contact de 24 heures avec XXX gouttes d'HCl et filtrés, continuent à donner un précipité par l'addition de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué au demi. Il a déterminé expérimentalement que 100 cc. d'eau retiennent en solution, à 0° comme à 15°, 0gr.550 d'acide glycyrrhizique, et il propose d'effectuer la précipitation par addition de 2 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré à une solution de 2 gr. de glycine dans 20 cc. d'eau distillée; on maintient le vase à 0° pendant 24 heures en l'agitant de temps en temps; on décante le liquide sur un filtre sans plis; on lave rapidement le résidu avec de l'eau à 0° pour enlever les dernières traces de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , et l'on passe ces eaux de lavage sur le filtre, etc.

Au poids de glycyrrhizine qu'il obtient ainsi, il ajoute finalement la quantité d'acide glycyrrhizique soluble dans 20 cc. d'eau à 0°, soit : 0gr.410 pour 2 gr. de suc de réglisse noir en expérience, soit : 5gr.50 p. 100.

Nous devons faire remarquer que cette correction est faite sans tenir compte de la différence de poids qui existe entre l'acide glycyrrhizique et la glycyrrhizine, ni de la solubilité de l'acide glycyrrhizique dans les eaux de lavage. De plus, cette solubilité, déterminée par évaporation d'un volume connu d'une solution obtenue par agitation d'eau en présence d'un grand excès

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 418.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 47.

d'acide glycyrrhizique pulvérulent, très divisé, pourrait ne pas correspondre exactement à la solubilité du dépôt visqueux et très aggloméré qu'on obtient en précipitant les solutions de suc de réglisse au moyen des acides.

D'autre part, nous ne voyons pas la raison qui a décidé M. Capin à faire sa précipitation et ses lavages à 0°, puisque, d'après ses propres chiffres, cette solubilité est la même à 0° qu'à 15°, c'est-à-dire 0gr.55 p. 100.

MM. L. et J. Gadais séparent d'abord par filtration les gommes, matières mucilagineuses, albuminoïdes, etc., insolubilisées par addition d'alcool à la solution aqueuse de suc de réglisse. Ensuite, on précipite par 1cc.8 d'HCl à 22° Baumé l'acide glycyrrhizique d'une solution de 5 gr. de suc dans 50 cc. d'eau ; on agite ; on abandonne pendant douze heures, de façon que le précipité formé adhère bien au vase ; on décante le liquide surnageant le dépôt ; on lave le précipité et le vase trois fois avec 10 cc. d'eau distillée refroidie à 2° ; ces lavages terminés, on ajoute 0cc.5 d'ammoniaque à 22° B. et l'on sèche à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant. Ils ne font pas de correction de solubilité.

M. Telle précipite les matières gommeuses et mucilagineuses de 2gr.50 de suc par addition d'alcool à 95° en proportion telle que le mélange ait un degré alcoolique égal à 70° ; il les sépare par centrifugation ; il reprend le résidu par l'eau, reprécipite par l'alcool, centrifuge de nouveau et répète une deuxième fois la redissolution et la reprécipitation par l'alcool.

La solution hydroalcoolique obtenue est évaporée pour chasser l'alcool ; le résidu, repris par l'eau chaude, est amené au volume de 50 cc. ; le liquide refroidi est additionné de 1 cc. d'HCl pur ; après un repos de 24 heures, le liquide limpide est décanté, et le précipité est lavé par décantation avec 25 cc. d'eau saturée d'éther, etc.

M. Cormimbœuf dose tout d'abord l'insoluble sur 2gr. de glycyrrhizate. Le filtratum (100 cc.) provenant de ce dosage est additionné de 5 cc. de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> normal ; on laisse l'acide glycyrrhizique se précipiter pendant 12 heures environ ; au bout de ce temps, on décante le liquide limpide sur un filtre ; l'acide glycyrrhizique, dont une partie adhère au fond du vase, est lavé à plusieurs reprises, autant que possible par décantation, et en employant peu d'eau à chaque fois ; le lavage est continué jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus de réaction acide ; on dissout dans l'ammoniaque l'acide glycyrrhizique qui a pu être recueilli sur le filtre, ainsi que celui qui est resté dans le vase ; on obtient ainsi une solution A, qui contient la majeure partie de

l'acide glycyrrhizique ; le filtratum contenant les eaux mères dans lesquelles s'est produite la précipitation de l'acide glycyrrhizique et les eaux ayant servi au lavage de celui-ci sont évaporées presque à siccité ; l'acide glycyrrhizique se dépose sous forme d'une masse visqueuse noire ; au moyen d'une spatule, on malaxe celle-ci à trois reprises dans 10,10 et 5 cc. d'eau ; on filtre sur un petit filtre ces eaux de lavage ; l'acide glycyrrhizique ainsi obtenu est redissous dans l'ammoniaque ; on obtient ainsi une solution *a*, qu'on réunit à la solution A ; on évapore à 100° le mélange de ces deux solutions jusqu'à siccité et jusqu'à poids constant ; ce poids représente la proportion de glycyrrhizate d'ammoniaque *réel*, contenu dans l'échantillon à analyser.

Ainsi donc, partant en principe de la méthode du Codex de 1908, tous les procédés que nous venons de décrire constituent des perfectionnements réels à des titres divers.

M. Capin tient compte de la solubilité de l'acide glycyrrhizique dans les eaux mères de la précipitation ; mais nous avons signalé que la correction qu'il propose ne répond pas exactement aux conditions de la précipitation et emprunte à ce fait un caractère arbitraire. On ne peut donc dire que le procédé est précis : il se rapproche seulement de l'exactitude plus que les anciennes méthodes.

MM. L. et J. Gadais ne tiennent pas compte de cette solubilité, mais ils opèrent dans des conditions très précises de concentration leur précipitation et le lavage du résidu ; de plus, ils se débarrassent des gommages avant toute chose. Si leurs résultats ne correspondent pas à la réalité absolue, ce qui est certain, ils sont pour le moins comparables entre eux.

Il en est de même de M. Telle, qui, s'il effectue sa précipitation dans une solution très étendue, fait ses lavages avec de l'eau éthérée, dans laquelle l'acide glycyrrhizique est insoluble.

Quant à M. Cormimbœuf, s'il élimine complètement l'erreur due à la solubilité de l'acide glycyrrhizique dans les eaux-mères de la précipitation, il ne tient cependant pas compte de cette solubilité dans les eaux de lavage (25 cc.) du résidu d'évaporation de sa solution *a*.

Il semble, par conséquent, qu'il ne soit pas possible de doser exactement la glycyrrhizine. Aussi, estimons-nous qu'il est inutile de rechercher ici toute la précision, et qu'il serait vraiment plus avantageux de posséder une méthode dont les résultats seraient toujours comparables entre eux, et qui fut générale, c'est-à-dire applicable indifféremment à toutes les formes sous lesquelles on rencontre la glycyrrhizine : glyzines, sucs de réglisse

purs, sucs additionnés de sucre et de gomme, pâtes et pastilles de réglisse.

La composition de ces dernières, il est vrai, n'est ni prévue, ni fixée par le décret du 19 décembre 1910, mais la circulaire n° 16 qui accompagne le décret indique :

« 12. — L'acheteur d'un produit dit à la réglisse juge nécessairement de la proportion de suc de réglisse, et, par conséquent, de la valeur du produit, d'après sa coloration. Il était donc nécessaire, en vue de mettre fin à des tromperies, non pas d'interdire la coloration avec du noir de fumée ou du charbon (produits inoffensifs que les industriels considèrent comme nécessaires dans certains cas), mais d'exiger que la quantité du suc de réglisse ne soit pas inférieure à 4 p.100, lorsque le produit est coloré artificiellement. Mais il est entendu que cette limitation n'a plus sa raison d'être si le produit n'est pas coloré artificiellement. »

La question se trouve ainsi nettement posée pour les experts. Ce n'est point dire, malheureusement, qu'elle soit aisée à résoudre. Dans le cas des pâtes artificiellement colorées, par exemple, nous ne connaissons pas de procédé d'examen qui permette le dosage du suc de réglisse. On pourra, certes, déterminer le poids de glycyrrhizine précipitable d'une solution de pâte dans les conditions de la méthode employée ; on obtiendra un résultat plus ou moins approché, suivant la technique suivie, mais ce résultat, fût-il absolument exact, ne pourra indiquer la proportion correspondante de suc, car les sucs de réglisse n'ont pas une teneur connue par avance en glycyrrhizine.

Le Codex de 1908 cependant admet, comme minimum de cette teneur, le dixième du poids de suc desséché à 100°, et le Congrès international de la répression des fraudes (Paris, 1909) avait fixé ce minimum à 8 p.100 dans les sucs purs ; ni la Pharmacopée Suisse, ni le décret du 19 décembre 1910, qui fixent d'autres limites, ne fixent de teneur minima en glycyrrhizine pour les sucs de réglisse purs.

M. Telle a pu écrire : « La proportion de glycyrrhizine est évidemment variable suivant la provenance de la racine de réglisse. Les sucs que nous avons préparés en contiennent 27.88, 24.40 et 18.08 p.100 ; le n° 13, qui est un produit courant dans le commerce, et que l'analyse permet de considérer comme pur, en renferme 13 p.100 ; le suc du Levant 14 p.100 ; le suc d'Espagne 9,30 p.100 et les produits les plus vantés par la publicité, 4 à 7 p.100 seulement ».

Quant au cas des pâtes non colorées artificiellement, dont la

teneur en suc n'est pas limitée et dans lesquelles il suffit de déceler la présence de la glycyrrhizine, il faut encore savoir s'il est possible de retrouver de si faibles doses de cet élément dans des produits renfermant plus de 95 p.100 d'un mélange de sucre et de gomme.

En effet, un certain agent de prélèvements ayant saisi des pastilles de réglisse noires, le chimiste du laboratoire agréé suivit, pour les examiner, la technique indiquée par le Codex de 1908, en opérant sur une solution de 10 gr. de substance dans 100 cc. d'eau, et constata, dit-il, l'absence totale de glycyrrhizine dans son échantillon.

Cependant ces pastilles étaient composées de :

Suc préparé par le fabricant avec la racine de réglisse d'Espagne. . . . .	10 parties
Sucre . . . . .	25 —
Gomme arabique . . . . .	65 —
Eau . . . . .	Quantité indéterminée, mais très faible.

Pour trouver une explication à ce résultat, en dehors de toute poursuite judiciaire, et en même temps étudier un procédé d'analyse qui put offrir aux commerçants honnêtes quelque garantie d'approximation, nous avons pris chez un fabricant une boîte de 1 kilo de pastilles semblables, du suc de réglisse, de la gomme arabique et du sucre.

Avec ces produits, nous avons préparé les solutions suivantes :

*Solution I*

Pastilles . . . . .	50 gr.
Eau distillée . . . . .	q. s. pour 500 cc.

*Solution II*

Suc de réglisse . . . . .	5 gr.
Gomme arabique. . . . .	32 50
Sucre . . . . .	12 50
Eau distillée . . . . .	q. s. pour 500 cc.

*Solution III*

Suc de réglisse . . . . .	5 gr.
Eau distillée . . . . .	q. s. pour 500 cc.

dans le but de rechercher dans chacune d'elles la glycyrrhizine et, si possible, de l'y doser.

Tout d'abord, pour vérifier si le procédé du Codex de 1908 était aussi infidèle que le laissait supposer le résultat administratif

que nous avons cité, nous avons ajouté XXX gouttes d'HCl à 100 cc. de la solution I (pastilles) laborieusement filtrée; nous avons constaté que le liquide passe du rouge-brun au jaune-brun sous l'influence de l'acide, qu'il se trouble uniformément, mais n'abandonne aucun précipité apparent, même après 24 heures de contact au repos.

Après ce temps, le liquide a été jeté sur un filtre sans plis, puis le flacon et le filtre ont été lavés trois fois avec 8cc. d'eau distillée; l'eau de lavage a passé incolore et neutre au tournesol, au troisième lavage. Il ne restait pas de résidu visible sur le filtre, mais seulement une teinte jaune. L'eau ammoniacale s'est colorée en traversant, et le papier s'est décoloré.

Enfin, cette solution, évaporée, desséchée à 100° jusqu'à poids constant, a laissé un résidu de 0gr.015 entièrement soluble dans quelques gouttes d'eau distillée froide, et possédant très nettement la saveur de la réglisse.

Ce mode opératoire, pratiqué très méticuleusement, permet donc d'isoler de 10 gr. de nos pastilles 0gr.015 de glycyrrhizine; mais on peut en isoler davantage en opérant de la façon suivante : à 125 cc. de chacune des trois solutions ci-dessus, versés dans des verres à pied de 500 cc., nous avons ajouté en mince filet, et en agitant continuellement, 250 cc. d'alcool à 95°; après un contact de 24 heures, en vase couvert, nous avons filtré les trois liquides et prélevé exactement 300 cc. de chaque filtratum, correspondant à 10 gr. de pastilles, 10 gr. du mélange II, et 1 gr. de suc; nous avons évaporé ces solutions hydro-alcooliques au bain-marie, dans de petites capsules en porcelaine, jusqu'à consistance d'extrait mou et repris les résidus par 5 cc. d'eau chaude.

Pour nous assurer de la complète précipitation de la gomme, nous avons traité ces solutions suivant le procédé de M. Telle décrit plus haut et comprenant les trois opérations suivantes : dissolution, précipitation alcoolique et centrifugation.

Ces traitements supplémentaires ont déterminé la séparation d'une nouvelle quantité de gomme, mais si minime par rapport à la proportion primitive, que nous ne les croyons pas indispensables.

Les trois solutions ont été de nouveau évaporées au bain-marie à consistance d'extraits mous, et ceux-ci ont été repris par 5 cc. d'eau chaude; après refroidissement, nous avons ajouté dans chaque capsule 1 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au demi, et nous avons laissé ces mélanges en contact jusqu'au lendemain, pour la précipitation de l'acide glycyrrhizique; nous avons alors décanté les liquides surnageant les dépôts; nous avons lavé ceux-ci et les capsules trois fois avec

2 cc. d'eau distillée; nous avons redissous les résidus dans l'eau ammoniacale, transvasé ces solutions dans trois vases à extrait en verre, tarés, etc.; nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

1° Pastilles . . . . .	0,907	de glycyrrhizine p. 100		
2° Mélange II. . . . .	0,955	—	—	
3° Suc . . . . .	13,500	—	—	

Ces résultats peuvent faire supposer que la précipitation de la gomme par l'alcool entraîne, dans le magma formé, une certaine quantité de glycyrrhizine, puisque 1 gr. du même suc donne, par analyse directe, un résidu de 0gr.135, et, par analyse du mélange II, un résidu plus faible, 0gr.0955.

Il serait évidemment souhaitable qu'on put, en vue d'un dosage, extraire, des mélanges qui constituent les pâtes et les pastilles de réglisse, toute la glycyrrhizine qu'ils contiennent. Or, le lavage du précipité volumineux et aggloméré des gommés par l'alcool à 63° ou 72° ne pourrait assurer un épuisement complet et régulier. D'autre part, nous avons essayé d'effectuer cet épuisement en redissolvant le magma dans 20 cc. d'eau chaude et le reprécipitant par addition de 60 cc. d'alcool à 95°; mais nous avons obtenu, dès le premier essai, un liquide laiteux tenant en suspension une assez grande proportion de gomme qui passait au travers des filtres.

C'est ce qui nous a décidé à opérer sur une partie aliquote du volume total mis en expérience, laissant *peut-être* ainsi une certaine quantité de glycyrrhizine dans le résidu de précipitation de la gomme; nous disons : *peut-être*, car il est tout aussi possible qu'une partie de la glycyrrhizine du suc ait été transformée en acide glycyrrhizique au cours de la préparation; en effet, la solution de pastilles présente une réaction acide au tournesol. S'il en était ainsi, il suffirait évidemment d'employer de l'eau ammoniacale pour la dissolution des pastilles, afin de supprimer cette cause d'erreur.

Quoi qu'il en soit, nous croyons pouvoir recommander la technique que nous venons d'exposer avec essai comparatif, car elle permet d'isoler sûrement la majeure partie de la glycyrrhizine existant dans des mélanges avec lesquels tous les autres procédés essayés ne peuvent donner la même approximation. Les résultats seront conventionnels, comme d'ailleurs les résultats d'analyse de la plupart des matières alimentaires et produits agricoles, mais ils seront toujours comparables entre eux, et nous pensons qu'il ne faut pas demander autre chose à un procédé d'examen

de matières complexes, mal définies, et dont certains composants sont des obstacles à l'analyse.

Il restait un dernier point à établir : l'erreur due à la solubilité de l'acide glycyrrhizique dans les conditions ordinaires de sa précipitation. Nous l'avons recherchée par l'expérience que voici :

Le résidu de glycyrrhizine pure provenant du dosage effectué sur les pastilles (solution I) a été détaché du vase à extrait; on en a pesé exactement 0gr.0756, qui ont été dissous dans 100 cc. d'eau distillée; on a ajouté XXX gouttes d'HCl, et l'on a abandonné au repos pendant 24 heures; il s'est formé rapidement, au sein de ce mélange, un précipité très apparent, le liquide restant toutefois coloré en jaune; après 24 heures, le dosage, poursuivi exactement selon le procédé du Codex de 1908, nous a fourni un résidu final pesant 0gr.0258.

La solubilité de l'acide glycyrrhizique, dans les conditions précises de sa précipitation par les acides des solutions de suc de réglisse, n'est donc pas supérieure à 0gr.05 p.100 (exactement 0,0756 — 0,0258 = 0,0498 p.100). Par suite, l'erreur en moins qu'elle peut causer, dans les conditions de la technique proposée, ne dépassera pas 5 milligr. pour la prise d'essai de 10 gr. de pastilles ou de 1 gr. de suc.

En résumé : 1<sup>o</sup> Il n'y a pas de méthode qui assure un dosage exact de la glycyrrhizine dans les mélanges de suc de réglisse, de gomme et de sucre, dès que la proportion de gomme s'y trouve assez élevée ;

2<sup>o</sup> La technique que nous venons d'exposer paraît fournir les résultats les plus approchés. Elle permet, dans tous les cas, de retrouver la présence de la glycyrrhizine là où d'autres procédés semblent l'avoir laissé passer inaperçue.

Mais, même en suivant cette technique, nous croyons qu'il ne serait pas inutile d'opérer comme nous l'avons fait nous-même toutes les fois qu'on aura à rechercher la glycyrrhizine dans une pâte de réglisse : c'est-à-dire de faire simultanément le dosage sur la pâte, sur un suc de réglisse et sur un mélange de ce suc, de gomme et de sucre, en proportions à peu près semblables à celles que ces composants occupent dans la pâte examinée. Le rapprochement de ces trois résultats donnera certainement toujours d'utiles indications, ainsi que nous l'avons vu ;

3<sup>o</sup> Malheureusement ce dosage, si approché qu'il soit, ne peut en aucune façon servir à calculer le pourcentage de suc de réglisse, car ce dernier produit n'a pas une teneur régulière en glycyrrhizine. Aussi estimons-nous qu'il eût été préférable de fixer un minimum en glycyrrhizine pour les pâtes de réglisse artificiellement colorées ;

4° Enfin, il semble que la différence que nous avons constatée entre les dosages pratiqués, d'une part sur un suc, d'autre part sur un mélange de ce suc avec de la gomme et du sucre dans les proportions usuelles des pâtes, ajoutée à l'erreur provoquée par la solubilité de l'acide glycyrrhizique, ainsi que nous l'avons déterminée, doit représenter la quantité de glycyrrhizine qui échappe à l'analyse dans les conditions de notre technique. Cette erreur en moins serait, dans notre essai, de 0gr.0445 pour 10gr. de pastilles, c'est-à-dire de 0,445 p.100 correspondant à 31,79 p.100 environ du suc réellement introduit dans la pâte.

### Nouveau modèle de trompe à eau aspirante à cannelures (1).

Cette trompe se distingue des modèles déjà connus par un cône supérieur formé de cannelures légèrement rétrécies. L'extrémité de ce même cône est cylindrique ; il s'ensuit que l'écoulement de l'eau, à cette extrémité, se présente sous la forme d'un filet d'eau franchement tronconique épousant exactement la forme du cône inférieur.

Le rendement de cette trompe est bien supérieur à celui des anciens modèles.

Elle fonctionne sous une pression de 25 mètres d'eau, avec une vitesse dix fois plus grande que les meilleures trompes jusqu'ici utilisées dans les laboratoires. Grâce à son système de cannelures et à la forme de son écoulement, elle peut même aspirer sous une pression de 10 mètres d'eau avec une vitesse identique.

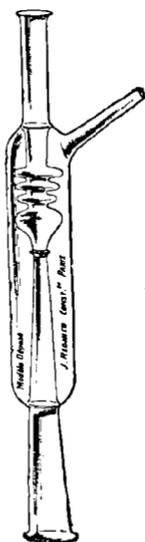
A titre d'exemple :

Le baromètre marquant le jour de l'expérience 767 mm., on a fait le vide dans un appareil de 1 litre de capacité ; la colonne de mercure soulevée dans le manomètre a été de 750 millim. en l'espace de 2 minutes avec une pression d'eau de 25 mètres.

Faisant fonctionner ensuite la trompe sous une pression de 10 mètres d'eau, la hauteur de la colonne de mercure soulevée a été de 750 millim. dans le même espace de temps.

La vitesse d'aspiration de cette trompe est telle qu'on peut très facilement en faire une trompe soufflante à rendement très élevé.

(1) En vente chez M. Regnier, constructeur, 19, rue Cujas, Paris.



### Appareil nouveau pour la production de l'ozone (1)

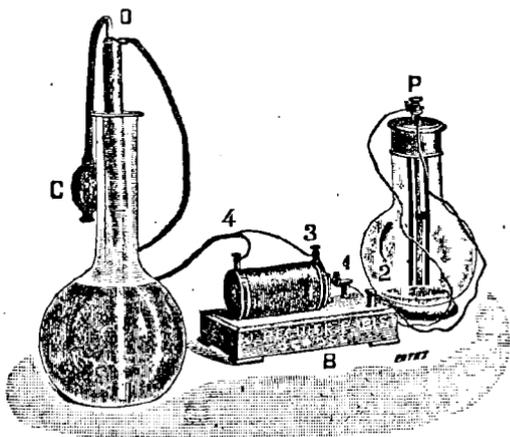
L'ozone reçoit aujourd'hui de nombreuses applications dans l'industrie ; on l'utilise pour le vieillissement des alcools, la vinification, la brasserie, la sucrerie, le blanchiment, la parfumerie, les matières colorantes, la stérilisation des eaux des villes, l'assainissement des appartements, etc. On en fait également usage en thérapeutique dans le traitement de certaines affections microbiennes.

L'ozone dont on se sert pour la stérilisation de l'eau est produit électriquement par des courants à haute tension.

Ce gaz étant très instable, il n'agit qu'au moment de sa production. De plus, comme il est obtenu par de l'air passant au travers d'un tube à effluves électriques, il est très important d'insuffler dans l'appareil la quantité d'air juste nécessaire et à une pression convenable pour avoir la transformation de cet air en une quantité d'ozone aussi grande que possible.

L'appareil que nous décrivons ici réalise les avantages ci-dessus mentionnés. Il est simple ; son rendement est très élevé, et son maniement est à la portée de tous.

Un tube isolant OC contient l'appareil producteur d'effluves ; on le relie aux bornes 3-4 d'une petite bobine d'induction actionnée, soit par une pile P, soit par des accumulateurs, en mettant les bornes de cette source d'électricité en communication avec les bornes 1 et 2 de la bobine.



Le tube O producteur d'ozone porte, à sa partie supérieure, une poire en caoutchouc C, destinée à insuffler l'air qui doit être transformé dans l'appareil ; à la partie inférieure de ce tube s'adapte un tube de verre percé à son extrémité d'une douzaine de trous d'un diamètre

(1) Cet appareil se trouve chez M. Regnier, constructeur, 49, rue Cujas, Paris.

excessivement petit et tous rigoureusement égaux. Ces trous assurent une dissémination du gaz en très petites bulles très nombreuses et uniformes.

L'ozone étant soluble dans l'eau, il suffit : 1° d'actionner la bobine d'induction en plongeant le zinc de la pile dans le liquide exciteur (par exemple) ; 2° de presser sur la poire de caoutchouc ; 3° d'agiter l'eau contenue dans la carafe ou dans tout autre vase avec le tube de verre pour obtenir en quelques secondes une eau stérilisée, soit pour la boisson, soit pour les pansements.

Cet appareil peut être aussi utilisé pour les inhalations.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage du cuivre dans les pyrites et les résidus.**— M. W. N. IWANOW (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1912, p. 62, d'après *Chem. Zeit.*, t. XXXV, p. 531). — Cette méthode repose sur ce que la pyrite forme facilement du monosulfure de fer soluble lorsqu'on la chauffe avec du fer métallique pulvérisé et que les résidus difficilement solubles dans l'eau régale se solubilisent facilement dans HCl lorsqu'on forme des composés oxydulés par chauffage avec le fer métallique. 3 gr. de pyrite ou de résidu finement pulvérisé sont mélangées avec une quantité égale de fer en poudre (*ferrum hydrogeno reductum*) et placés dans un creuset en porcelaine ou mieux dans un petit tube de verre à parois minces, ouvert à une extrémité et mesurant 7 centim. de longueur sur 1 centim. de diamètre. Le mélange est recouvert d'une petite couche de fer et chauffé pendant quelques minutes sur une flamme Bunsen ordinaire jusqu'au rouge sombre ; on place le tube et son contenu dans un Erlenmeyer de 250 cc. ; on jette quelques gouttes d'eau pour briser le verre ; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'HCl ; lorsque la réaction se ralentit, on chauffe au bain marie jusqu'à complète dissolution du fer ; l'hydrogène sulfuré qui se dégage précipite déjà une partie du cuivre ; on termine par un courant abondant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre, mélangé aux impuretés, est filtré, légèrement calciné et dissous dans  $AzO^3H$ . Le fer est séparé par l'ammoniaque, et le cuivre est dosé par électrolyse. Le sulfure de cuivre peut aussi être dissous directement sur le filtre par  $AzO^3H$  chaud ; on neutralise la solution par l'ammoniaque, et l'on électrolyse.

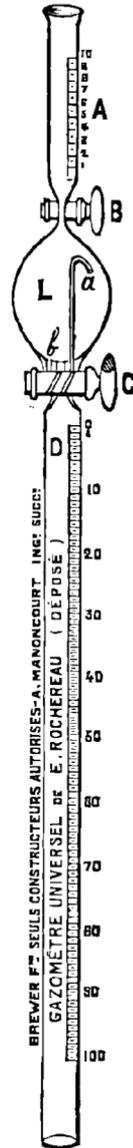
E. S.

**Nouveau gazomètre universel** (1). — M. ROCHEREAU (*Annales de pharmacie de Louvain* de février 1912). — L'appareil qu'a fait construire l'auteur porte à sa partie supérieure un tube servant d'entonnoir, gradué en cc. et destiné à mesurer les liquides à mettre en réaction dans les cas où il se produit un dégagement de gaz. Le tube entonnoir communie, par un robinet B, avec le laboratoire L, qui constitue le générateur gazeux de l'appareil. Les gaz dégagés en L se rendent, par le tube *a*, dans la cloche D. Le laboratoire L communique, en outre, avec la cloche D et, partant, avec la cuve à eau sur laquelle est plongé l'appareil, par l'ouverture *b*. Ces deux communications sont établies par le robinet C, qui, en position verticale, la *marque rouge en haut*, étanche le laboratoire L et dégage l'ouverture *a*, et inversement, la *marque rouge en bas*, vide dans la cloche et dans la cuve le contenu de L.

Ce dispositif permet de vider le laboratoire L sans perte de gaz et sans rentrée d'air possibles.

Cet appareil peut servir dans toutes les analyses gazométriques, même dans celles qui doivent être pratiquées en dehors du contact de l'air, car, dans ce cas, on peut établir dans le laboratoire L une atmosphère de gaz carbonique ou d'azote.

*Dosage de l'urée.* — On sait que l'urée dégage, au contact de l'hypobromite de soude, un volume d'azote proportionnel à son poids et de l'acide carbonique, qu'on peut faire absorber par la lessive de soude. La mesure des gaz nécessitant toujours des calculs ayant pour but de ramener le volume indiqué à celui que le gaz occuperait à la température de zéro et à la pression de 0 m. 760, il est plus simple d'opérer par comparaison avec une solution d'urée de titre connu. On commence par plonger l'appareil dans une grande éprouvette pleine d'eau faisant fonction de cuve, les deux robinets étant en position verticale et le robinet C ayant la *marque rouge en haut*; l'air est chassé et l'eau pénètre dans la cloche; on soulève l'appareil jusqu'à ce que, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, l'eau émerge au niveau du trait zéro; on ferme le robinet B; l'appareil est alors réglé, c'est-à-dire qu'il



(1) Cet appareil est construit par la maison Brewer frères, 76, boulevard Saint-Germain, Paris.

contient une masse d'air limitée au zéro de la graduation de la cloche ; on introduit dans l'entonnoir 3 cc., par exemple, de solution d'urée à 20 gr. par litre ; on ouvre le robinet B, et la solution d'urée tombe alors dans le laboratoire L ; on lave l'entonnoir avec de l'eau, qu'on fait passer également dans le laboratoire L ; on fait passer ensuite dans ce même laboratoire 10 cc. de solution d'hypobromite de soude, en ayant soin de laver l'entonnoir et de faire passer en L les eaux de lavage ; on agite l'appareil ; lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on retourne le robinet C la marque rouge en bas, et l'on soulève légèrement l'appareil ; lorsque les liquides sont entièrement déversés, on tourne de nouveau le robinet C de manière que le rouge soit en haut, et l'on soulève l'appareil jusqu'à ce que le niveau de l'eau soit le même à l'intérieur et à l'extérieur de la cloche ; on lit alors le volume du gaz, qui est, par exemple, 19. Sans rien changer à l'appareil et sans le vider, on recommence exactement la même opération avec 3 cc. d'urine, et on lit de nouveau le volume de gaz sur la cloche ; supposons qu'on trouve 37. Le volume d'azote produit par les 3 cc. d'urine est de  $37 - 19 = 18$  cc. ; il ne reste qu'à faire le calcul suivant : si 19 cc. d'azote sont produits par une solution d'urée à 20 gr. par litre, 1 cc. d'azote sera produit par une solution en contenant 19 fois moins, soit  $\frac{20}{19}$ , et 18 cc. d'azote par une solution en renfermant 18 fois plus, soit  $\frac{20 \times 18}{19} = 18$  cc. 95.

En clinique, on n'a pas besoin de faire de correction de température et de pression, et l'on peut se contenter de faire le dosage de l'urine sans commencer par un dosage sur une solution étalon d'urée.

*Dosage des composés ammoniacaux.* — Ce dosage est effectué comme celui de l'urée. S'il s'agit d'une solution, on la titre comme l'urine, en prenant pour terme de comparaison une solution de sulfate d'ammoniaque à 49 gr. par litre, qui contient, par conséquent, 10 gr. d'azote ammoniacal. On opère d'abord sur 3 cc. de cette solution étalon, qu'on décompose par l'hypobromite de soude, et l'on obtient, par exemple, 25 cc. d'azote ; après l'opération avec 3 cc. de la solution à analyser, on lit sur la cloche 40 cc. ; il y a donc  $40 - 25 = 15$  cc. d'azote dégagés par la solution à analyser ; il ne reste plus qu'à refaire le même calcul que pour l'urée pour avoir le poids d'ammoniaque  $x$  :

$$x = \frac{10 \times 15}{25} = 6 \text{ gr.}$$

Si l'on avait à doser un sel ammoniacal, on en pèserait un poids tel que ce sel, considéré comme pur, contient 10 gr. d'azote ammoniacal (soit 49 gr. pour le sulfate et le phosphate, 38 gr. pour le chlorure, 70 gr. pour le bromure, 44 gr. pour le carbo-

nate et 57 gr. pour le nitrate), qu'on dissoudrait dans un litre d'eau, et l'on opérerait comme précédemment.

Le poids mis en œuvre du sel à examiner étant équivalent à celui contenu dans la solution étalon, on déduit le titre centésimal par un calcul semblable au précédent. Supposant, en reprenant les mêmes chiffres, que la solution étalon ait donné 25 cc. d'azote et que la solution examinée en ait donné 15, on dira : une solution de sulfate d'ammoniaque pur donne 25 cc. d'azote ; si la solution examinée donnait également 25 cc., le sel avec lequel elle a été préparée serait pur et titrerait 100 p. 100 ; comme elle ne donne que 15 cc., son titre centésimal sera :

$$\frac{15 \times 100}{25} = 60.$$

Le sel examiné titrait donc 60 p. 100.

*Titrage de l'eau oxygénée.* — Traitée par l'hypobromite de soude, l'eau oxygénée dégage tout son oxygène disponible, plus un volume égal de ce gaz emprunté au réactif ; le titre d'une eau oxygénée s'exprimant par le volume d'oxygène pur qu'elle renferme en plus de l'oxygène de l'eau, il s'ensuit qu'il faudra diviser par 2 le volume d'oxygène obtenu au contact de l'hypobromite de soude. Comme la correction est pratiquement inutile, on procède directement, c'est-à-dire qu'on ne fait qu'une seule opération sur l'eau oxygénée à titrer ; on en prend 2 cc., qu'on fait tomber en L ; on lave l'entonnoir, et l'on fait passer les eaux de lavage en L ; on verse ensuite 10 cc. d'hypobromite de soude, qu'avec les eaux de lavage on fait passer également en L ; lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on vide le laboratoire, et l'on pratique la lecture comme il a été fait pour l'urée ; le nombre de cc. lu sur la cloche, divisé par 4, donne le titre de l'eau oxygénée. Si l'on opère sur 1 cc. d'eau oxygénée, on divise seulement par 2.

*Titrage des hypochlorites et chlorures décolorants.* — Les hypochlorites exercent sur l'eau oxygénée la même action que les hypobromites ; or 1 molécule d'acide hypochloreux (ClO)<sup>2</sup> ou 2 ClO dégagent 4 atomes d'oxygène ; on sait que la valeur des chlorures décolorants est représentée par le nombre de litres de chlore que peut dégager un kilo de ces produits ; on sait, d'autre part, que, au point de vue du pouvoir oxydant, 2 molécules d'acide hypochloreux équivalent à 4 atomes de chlore ; il s'ensuit que le volume d'oxygène dégagé représente le volume de chlore que peut dégager l'hypochlorite essayé. Dans ces conditions, toutes les fois qu'un poids donné *p* de chlorure de chaux, mis en contact avec l'eau oxygénée, dégage *a* volumes d'oxygène, c'est qu'il contient *a* volumes de chlore.

On opère le dosage de la manière suivante : on prend 1 gr. de l'hypochlorite à essayer, qu'on dissout dans un litre d'eau ; on

verse 10 cc. de cette solution dans l'entonnoir du gazomètre, et on la fait couler en L, ainsi que l'eau de lavage de l'entonnoir ; on verse ensuite un excès d'eau oxygénée, soit 4 à 5 cc., et l'on continue l'opération comme pour les dosages précédents. Le nombre de cc. lu sur la cloche indique le volume de chlore contenu dans 10 cc. de la solution examinée, soit par exemple 6 cc. ; le litre de solution d'hypochlorite contient donc 600 cc. de chlore ; comme ce litre contenait 10 gr. d'hypochlorite, 1 kilo de cet hypochlorite contient  $600 \times 100 = 60.000$  cc. ou 60 litres de chlore ; c'est ce qu'on exprime en disant que l'hypochlorite titre 60 degrés chlorométriques.

*Titrage du bicarbonate de soude.* — 1 gr. de bicarbonate de soude doit dégager, à la température et à la pression ordinaires, 260 cc. d'acide carbonique ; cette quantité se réduit de moitié avec le sesqui-carbonate de soude.

On prépare une solution du bicarbonate à essayer dans la proportion de 25 gr. pour 1 litre d'eau distillée, et l'on introduit 3 cc. de cette solution dans le laboratoire L, ainsi que l'eau de lavage de l'entonnoir ; on verse ensuite 5 cc. d'HCl dilué au dixième ; la réaction terminée et le laboratoire vidé, on lit le volume d'acide carbonique dégagé. Si le bicarbonate est pur, il doit donner 20 cc. de gaz.

Les carbonates insolubles, tels que celui de chaux ou de magnésie peuvent être titrés de la même manière, en ayant soin d'en peser un poids déterminé, qu'on délaie dans l'eau de manière à ne pas obstruer le robinet B. On peut encore les transformer en carbonates alcalins par digestion avec un excès de lessive de soude non carbonatée.

*Dosage des nitrates à l'abri du contact de l'air.* — Le gazomètre universel peut servir au dosage des nitrates minéraux. Ce dosage est basé sur leur décomposition, en présence du mercure et de l'acide sulfurique concentré, en oxyde d'azote, dont le volume est proportionnel à la quantité d'AzO<sup>3</sup>H mis en œuvre ; mais l'oxyde d'azote s'oxydant facilement à l'air, on est obligé de remplacer l'air de l'appareil par l'acide carbonique ou l'azote. Pour cela, on dispose l'appareil sur la cuve à eau ; on fait passer en L 10 cc. d'une solution de bicarbonate de soude à 40 gr. par litre, puis 10 cc. d'HCl au cinquième ; il se produit de l'acide carbonique, qui envahit tout l'appareil ; lorsque tout dégagement a cessé, on vide le contenu de L dans la cuve à eau, puis, manœuvrant le robinet B, on fait échapper l'excès gazeux par A, jusqu'à ce que l'appareil soit réglé au zéro ; l'air, moins dense que l'acide carbonique, s'échappe le premier, et il ne reste plus, dans le gazomètre, que de l'acide carbonique. Le titrage du nitrate est alors pratiqué d'après la même technique que précédemment, et, afin d'éviter les corrections, on opère encore par comparaison avec une solution de nitrate de soude contenant 10 gr. d'azote nitré-

que, soit 60 gr. de sel pur par litre ; pour le nitrate de potasse, on en prend 72 gr. ; pour le nitrate de chaux, 58 gr. 80 ; pour le nitrate d'ammoniaque, 57 gr. ; pour le nitrate de bismuth, 104 gr.

Dans le tube à entonnoir de l'appareil, on introduit 10 cc. de mercure, qu'on fait passer en L ; on introduit ensuite 3 cc. de la solution étalon, puis 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, celui-ci ne devant s'écouler que peu à peu et en agitant continuellement l'appareil, le plongeant même en entier dans l'éprouvette lorsque la température tend à s'élever trop fortement. La réaction terminée, on vide le laboratoire L en manœuvrant le robinet C ; on lit le volume sur la cloche, et l'on recommence l'opération avec la solution à essayer.

---

**Méthode rapide pour le dosage du manganèse dans le ferro-tungstène.** — M. P. SLAWIK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 738, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 106).

— La nouveauté de la méthode consiste dans l'attaque du ferro-tungstène par fusion avec environ 10 fois son poids de peroxyde de sodium ; après un chauffage modéré et augmentation progressive de la température jusqu'au rouge faible, qu'on maintient pendant 2 à 3 minutes, l'attaque est ordinairement terminée ; après dissolution dans l'eau et addition d'HCl et d'oxyde de zinc en faible excès, on titre avec le permanganate de potasse d'après la méthode connue de Charpentier-Volhard.

E. S.

---

**Procédé de calcination des matières alimentaires ou d'autres substances organiques en vue du dosage du phosphore.** — M. A. VOZARIK (*Zeits. f. physiol. Chem.*, 1912, p. 426).

— 1 à 3 gr. de substance sont mélangés dans un creuset de platine avec 0 gr. 2 de magnésie tamisée. Le creuset, placé incliné, est chauffé d'abord par le bord, puis progressivement, et finalement la calcination est terminée au rouge vif ; on dose l'acide phosphorique dans les cendres par titrage ou par pesée. Dans un second article de la même revue (p. 433), le même auteur traite de l'exactitude du titrage à l'urane ; les causes d'erreur sont la présence d'acides minéraux libres ou à demi-combinés, la teneur en acide acétique et en sels dissous, particulièrement les acétates alcalins et alcalino-terreux, et le phosphate alumino-ferrique. Les acides ont sur les deux indicateurs de l'urane une action différente ; ils augmentent le résultat avec la teinture de cochenille et l'abaissent avec le ferrocyanure de potassium.

E. S.

**Détermination du poids moléculaire de petites quantités d'acides gras.** — M. W. ARNOLD (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1130, d'après *Zeits. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel*, 1912, p. 129). — Le poids moléculaire d'une quantité d'acides gras de poids inconnu peut être déterminé d'après la quantité d'alcali nécessaire à la neutralisation et le poids du savon formé. De ce dernier on calcule le poids inconnu des acides gras d'après l'équation :

$$S = (s - v 0,0019)$$

dans laquelle  $s$  est le poids du savon et  $v$  le nombre de cc. de lessive de potasse N/20. Le poids moléculaire s'obtient au moyen d'une deuxième équation :

$$M = \frac{[(s - v) 0,0019] 20.000}{v}$$

E. S.

**Essai des rhums.** — M. II. STRUNK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1131, d'après *Veröff. Milit. Sanitätsw.*, 1912, p. 26). — Les échantillons examinés étaient tous coupés; la preuve du coupage ne ressort pas toujours avec certitude de la teneur en alcools supérieurs. Pendant la conservation en bouteilles bien bouchées, le rhum n'éprouve aucune perte d'alcool, même au bout de 30 ans. On a confirmé l'observation de v. Fellenberg, qui a indiqué que les alcools supérieurs du rhum sont constitués pour la plus grande partie par l'alcool butylique normal. On obtient des renseignements utiles pour l'appréciation des rhums authentiques de la Jamaïque en comparant les valeurs obtenues pour l'alcool butylique normal par l'agitation avec le chloroforme d'après Røse et par la réaction de Komarowsky, et en tenant compte des terpènes et des aldéhydes détruits par la lessive de potasse et l'oxyde d'argent. E. S.

**Essence de térébenthine** (*Pharmaceutical Journal*, 1912, I, p. 647). — La polymérisation donne la preuve certaine de la présence ou de l'absence de produits du pétrole.

On étend 100 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  concentré avec 50 cc. d'eau; après refroidissement, le mélange est introduit dans un flacon à large ouverture et additionné peu à peu de 500 cc. d'essence de térébenthine, en agitant constamment et refroidissant.

Lorsque tout dégagement de chaleur a cessé, même après agitation, on distille à la vapeur. La térébenthine polymérisée reste; les produits du pétrole passent avec la vapeur.

On répète l'opération en traitant par la moitié du volume de

SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> étendu d'une partie d'eau pour quatre d'acide ; on distille de nouveau, et finalement on chauffe à 60° avec quatre volumes de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> concentré ; on distille à la vapeur, et l'on mesure le volume d'essence non attaquée.

L'essence pure donne 1,5 p.100 de résidu.

A. D.

---

**Bougies stéariques renfermant du plomb** (*Journal suisse de pharmacie* du 30 mars 1912). — M. Rieter, chimiste de la ville de Zurich, a eu l'occasion d'examiner des bougies qui, en brûlant, causaient des maux de tête ou d'autres indispositions. L'analyse démontra que ces bougies renfermaient du plomb dans la proportion de 0,3 à 0,8 p.100. L'enquête faite permit d'apprendre que le fabricant ne confectionnait pas ses bougies avec de l'acide stéarique seul et qu'il remplaçait une notable proportion de cette substance par la paraffine ; comme le mélange ainsi obtenu était transparent, il lui donnait sa blancheur normale en l'additionnant de carbonate de plomb.

M. Rieter a fait des expériences qui ont consisté à recueillir dans un appareil d'absorption les gaz résultant de la combustion des bougies, et il a pu évaluer à 1 centigr. la quantité de plomb volatilisé pendant la combustion d'une bougie de 50 gr. Il estime donc qu'on devrait interdire l'addition de sels plombiques aux bougies de stéarine.

---

**Essence de lavande falsifiée par l'éther phtalique.** — M. DELPHIN (*Apotheker Zeit.*, janvier 1912). — L'auteur, examinant une essence de lavande provenant du midi de la France, a constaté une falsification non encore signalée.

Cette essence avait pour poids spécifique 0,896 ; le pouvoir rotatoire était égal à +1°9 ; l'indice de réfraction était de 1,465. Elle était soluble dans 2 parties 6 d'alcool à 70° ; son indice de saponification, qui était de 88,41 après une heure d'ébullition, s'élevait, au bout d'une heure et demie, à 90,5.

Comme l'acétate de linalyle de l'essence de lavande est totalement saponifié au bout d'une demi-heure, l'auteur a pensé que l'essence était additionnée d'un éther plus résistant à la saponification, et il a constaté que cet éther était l'éther de l'acide phtalique. L'anhydride de cet acide est employé dans l'industrie tinctoriale ; son éther étant peu coûteux, on comprend qu'on ait songé à s'en servir pour falsifier l'essence de lavande.

---

**Huile de vers à soie.** — M. C. H. LAWALL (*Merck's Report*, 1912, p. 128). — Les chrysalides de vers à soie renferment environ 20 p.100 d'huile qu'on peut extraire par expression ou au moyen des dissolvants.

L'huile est de couleur jaune brunâtre ; son odeur est désagréable.

Densité = 0,9221 à 15°.

Indice d'acidité = 17,76.

— de saponification = 202,46.

— d'iode = 142,2

— réfractométrique (Zeiss) = 70° à la température 25°.

A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Les Nouveautés chimiques pour 1912**, par C. Poulenc, docteur ès sciences. 1 vol. in-8 de 338 pages, avec 236 figures. (J.-B. Baillièrè et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille. Paris). Prix : 4 fr. — M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons en particulier les nouveaux thermomètres à tension de vapeurs saturées et le très ingénieux spectrographe à prisme de quartz de Féry, appareils propres à de multiples emplois industriels.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite, dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouvera décrits de nouveaux dispositifs de chauffage, de nouveaux brûleurs, de nouveaux dispositifs d'appareils destinés à la distillation, de nouveaux types de réfrigérants, etc.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

On y trouve la description de tous les merveilleux dispositifs de mesure dus au savant constructeur Carpentier, tels que ses enregistreurs pour ampèremètres, voltmètres, wattmètres, son ohmmètre, son volt-wattmètre, son fréquencesmètre, son endemètre, sans oublier l'appareil portatif Sanchez de rayons X et de haute fréquence dont les emplois sont multiples.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouve décrits le nouveau calcimètre de Neveu et l'appareil pour le dosage de l'azote dans les nitrates, le coton-poudre et les éthers nitriques, le dispositif de H. de Nolly pour le dosage rapide du carbone total dans les fers, aciers, fontes et ferro-alliages, plusieurs nouveaux uréomètres et l'appareil de Breteau, destiné à la destruction complète des matières organiques dans la recherche des poisons minéraux.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont classés les appareils intéressants la bactériologie.

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Distinction honorifique.** — Nous apprenons avec satisfaction que M. Quantin, du Havre, membre du Syndicat des chimistes, vient d'être nommé *Chevalier de la Légion d'honneur* au titre de chef de bataillon de réserve. Nous lui adressons nos sincères félicitations au nom de nos collègues du Syndicat.

**Décret et arrêté concernant l'application de la loi sur les fraudes.** — Le *Journal officiel* du 29 juin 1912 publie les documents suivants :

### 1<sup>o</sup> Décret.

Le Président de la République française,

Sur le rapport des ministres de la Justice, de l'Intérieur, des Finances, de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie,

Vu la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles, modifiée par la loi du 5 août 1908, et notamment l'article 11 ainsi conçu :

« Il sera statué, par des règlements d'administration publique, sur les mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi, notamment en ce qui concerne :

« 1<sup>o</sup> La vente, la mise en vente, l'exposition et la détention des denrées, boissons, substances et produits qui donneront lieu à l'application de la présente loi ;

« 2<sup>o</sup> Les inscriptions et marques indiquant soit la composition, soit l'origine des marchandises, soit les appellations régionales et de crus particuliers que les acheteurs pourront exiger sur les factures, sur les emballages ou sur les produits eux-mêmes, à titre de garantie de la part des vendeurs, ainsi que les indications extérieures ou apparentes nécessaires pour assurer la loyauté de la vente et de la mise en vente ; la définition et la dénomination des boissons, denrées et produits conformément aux usages commerciaux ; les traitements licites dont ils pourront être l'objet en vue de leur bonne fabrication ou de leur conservation ; les caractères qui les rendent impropres à la consommation . . . . .

Le Conseil d'Etat entendu,

Décrète :

### TITRE I<sup>er</sup>.

#### DISPOSITIONS GÉNÉRALES.

Art. 1<sup>er</sup>. — Il est interdit de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre toutes marchandises et denrées destinées à l'alimentation lorsqu'elles ont été additionnées, soit pour leur conservation, soit pour leur coloration, de produits chimiques ou de matières colorantes autres que ceux dont l'emploi est déclaré licite par des arrêtés pris de concert par les ministres de l'Intérieur, de l'Agriculture

et du Commerce et de l'Industrie, sur l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France et de l'Académie de médecine.

Art. 2. — Il est interdit d'employer de l'étain ne présentant pas les conditions de pureté fixées par des arrêtés pris dans les formes prévues à l'article 1<sup>er</sup> ci-dessus :

1<sup>o</sup> Pour les enveloppes, emballage et récipients en contact direct avec les produits désignés à l'article précédent;

2<sup>o</sup> Pour l'étamage et la soudure des boîtes métalliques de conserves.

Il est également interdit d'employer, pour le sertissage des boîtes de conserves et le capsulage des récipients, ou de mettre en contact direct avec toutes marchandises et denrées destinées à l'alimentation, des métaux ou matières autres que ceux dont l'emploi est déclaré licite par arrêtés pris dans les formes prévues à l'article 1<sup>er</sup> ci-dessus.

Art. 3. — Il est interdit :

1<sup>o</sup> D'employer, pour la peinture extérieure des boîtes de conserves, des couleurs ou vernis contenant des éléments toxiques et susceptibles de se détacher par éclats au moment de l'ouverture des dites boîtes.

2<sup>o</sup> D'employer, pour le vernissage intérieur des boîtes de conserves, des vernis contenant des éléments toxiques, à l'exception des vernis qui ne sont pas attaquables à froid par l'acide nitrique concentré.

Art. 4. — Il est interdit d'employer, pour la préparation ou la conservation des produits destinés à l'alimentation, des récipients revêtus intérieurement d'un émail à base de plomb incomplètement vitrifié.

Art. 5. — Dans les établissements où s'exerce le commerce des marchandises et denrées destinées à l'alimentation, les emballages et récipients dans lesquels la marchandise vendue au poids est livrée à l'acheteur doivent porter une inscription indiquant en caractères apparents, soit le poids net, soit le poids brut et la tare d'usage.

Art. 6. — L'emploi de toute indication ou de tout signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur le poids, sur le volume, sur la nature ou sur l'origine des produits désignés au présent décret, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'origine attribuée à ces produits doit être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toutes circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1<sup>o</sup> Sur les récipients et emballages;

2<sup>o</sup> Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture;

3<sup>o</sup> Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces ou tout autre moyen de publicité.

## TITRE II.

### DISPOSITIONS SPÉCIALES AUX VIANDES, PRODUITS DE LA CHARCUTERIE, FRUITS, LÉGUMES, POISSONS ET CONSERVES ALIMENTAIRES.

Art. 7. — Des arrêtés pris pour assurer l'exécution de l'article 3, paragraphe 2 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905, par le ministre de l'agriculture, après avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, de

l'Académie de médecine et du Comité consultatif des épizooties, déterminent :

1<sup>o</sup> Les cas où les viandes, abats et issues provenant d'animaux comestibles sont toxiques et, par suite, totalement ou partiellement impropres à la consommation ;

2<sup>o</sup> Les caractères auxquels on reconnaît que les viandes, abats ou issues provenant de ces animaux sont corrompus.

Des arrêtés pris dans les mêmes formes fixent les cas où, sans être toxiques ou corrompus, les viandes, abats ou issues sont impropres à la consommation.

Art. 8. — Il est interdit, en vertu des articles 1 et 3 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1903, de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre :

1<sup>o</sup> Sous les dénominations *andouilles, andouillettes, boudin, galantine, fromage de tête, hure*, des préparations composées d'autres éléments que les viandes, abats et issues de porc, additionnés ou non de viandes, abats ou issues de bœuf, de veau ou de mouton, ainsi que de lait, d'œufs, d'épices, d'aromates et d'oignons ;

2<sup>o</sup> Sous les dénominations *chair à saucisses, farce, saucisses, saucissons, cervelas*, des préparations composées d'autres éléments que la viande et la graisse de porc, à l'exclusion de tous abats et issues, additionnés ou non de viande de bœuf, de veau ou de mouton, ainsi que d'épices et d'aromates.

La même interdiction s'applique aux préparations désignées aux alinéas 1<sup>o</sup> et 2<sup>o</sup> ci-dessus, lorsque la quantité d'eau qu'elles contiennent au moment de la mise en vente dépasse, pour 100 gr. de produit supposé dégraissé :

1<sup>o</sup> 75 gr. pour les saucisses, saucissons, cervelas, andouilles, andouillettes et boudins ;

2<sup>o</sup> 85 gr. pour les produits fumés ;

3<sup>o</sup> Pour les produits vendus à l'état cru, la quantité contenue normalement dans chacun des éléments constituant le mélange.

Art. 9. — Il est interdit de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre :

1<sup>o</sup> Sous la dénomination *foie gras* tout autre produit que des foies d'oie ou de canard ;

3<sup>o</sup> Sous les dénominations *terrines de foie gras, pâté de foie gras*, et toutes autres comprenant les mots *foie gras* des préparations contenant soit des foies autres que ceux d'oie ou de canard, soit d'autres produits, en proportion supérieure à 25 p. 100 du poids total de la préparation ;

3<sup>o</sup> Sous la dénomination *pâté de foie* une préparation composée d'autres éléments que le foie de porc, de veau ou de mouton, la graisse de porc et la chair à saucisses.

Art. 10. — Il est interdit de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre sous les dénominations fixées à l'article 8 ci-dessus, ainsi que sous les dénominations *terrines et pâtés*, des préparations contenant des viandes, abats ou issues de tout autre animal que le porc, le bœuf, le veau ou le mouton, à moins que la dénomination du produit ne soit accompagnée d'une mention faisant connaître le nom de l'animal ayant servi auxdites préparations.

Art. 11. — Il est interdit d'introduire, dans les produits désignés

aux articles 8, 9 et 10 ci-dessus, des matières amylacées, sans que la dénomination du produit soit suivie d'une mention faisant connaître cette addition à l'acheteur. Cette mention doit, en outre, faire connaître la proportion d'amidon incorporée au produit par suite de cette addition lorsqu'elle dépasse 10 p. 100 du poids du produit.

Toutefois, cette mention n'est pas obligatoire en ce qui concerne les terrines, pâtés et galantines, le boudin blanc, le pâté de foie et les préparations contenant du foie pilé d'oie ou de canard, mais à la condition que la proportion d'amidon résultant de l'addition de matières amylacées ne dépasse pas 5 p. 100 du poids du produit.

Art. 12. — Dans les établissements où s'exerce le commerce des marchandises dont la dénomination comporte les mentions prévues aux articles 10 et 11 du présent décret, les produits mis en vente ou les récipients qui les contiennent doivent porter une inscription indiquant, en caractères apparents, la dénomination accompagnée desdites mentions, sous laquelle ces produits sont mis en vente.

Ces mentions doivent être rédigées sans abréviations qui soient de nature à tromper l'acheteur sur leur signification et en caractères de dimensions au moins égales à la moitié des dimensions des caractères les plus grands figurant dans l'inscription et de même apparence typographique.

Art. 13. — Il est interdit de désigner sous les dénominations *purée de tomates*, *conserves de tomates*, des préparations contenant d'autres produits que des tomates, des épices et des aromates.

Art. 14. — La dénomination des conserves de fruits et de légumes ne peut être accompagnée des qualificatifs *concentré*, *réduit*, *extrait*, que si la préparation renferme au moins 15 gr. de matière sèche pour 100 gr. de produit.

Art. 15. — Il est interdit, en vertu de l'article 3, paragraphe 2 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905, de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre :

1<sup>o</sup> Les haricots ou pois dits de Birmanie, lorsqu'ils fournissent à l'analyse plus de 20 milligr. d'acide cyanhydrique pour 100 gr. de produit ;

2<sup>o</sup> Les haricots ou pois dits de Java.

Art. 16. — Est interdite, en vertu de l'article 3, paragraphe 2, de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905, la détention en vue de la vente, la mise en vente ou la vente, comme fruits frais ou légumes frais, de tous fruits et légumes qui ont été soumis au *trempage*.

Art. 17. — Il demeure interdit de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre sous le nom de *sardines* des poissons frais ou conservés autres que *l'aloja pilchardus*. Cette interdiction s'applique notamment au *spratt*.

Art. 18. — Dans le cas où l'huile comestible ayant servi à la cuisson des poissons est d'une autre nature que celle dans laquelle lesdits poissons sont conservés, il est interdit de faire suivre, dans la dénomination servant à désigner ces conserves, le nom de l'huile employée du mot *pure*, ni d'aucun des qualificatifs réservés aux huiles pures par le décret du 20 juillet 1910.

#### DISPOSITIONS TRANSITOIRES.

Art. 19. — A dater de la publication du présent règlement, un délai de trois mois, en ce qui concerne les articles 5, 8, 9, 10, 11, 12 et 14,

et de dix-huit mois, en ce qui concerne l'article 18, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions desdits articles.

Les arrêtés ministériels qui seront pris pour l'application des articles 1 et 2 détermineront le délai accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions desdits arrêtés.

Art. 20. — Les ministres de la Justice, de l'Intérieur, des Finances, de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française et inséré au *Bulletin des lois*.

Fait à Paris, le 15 avril 1912.

A. FALLIÈRES.

---

## 2<sup>o</sup> Arrêté.

Le ministre de l'Agriculture, le ministre de l'Intérieur et le ministre du Commerce et de l'Industrie,

Vu la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles;

Vu les décrets portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 susvisée aux boissons et denrées alimentaires et notamment les décrets suivants :

3 septembre 1907, sur les vins, les vins mousseux et les eaux-de-vie (art. 2, 3 et 8) ;

28 juillet 1908, sur les bières (art. 3, 4 et 6) ;

28 juillet 1908, sur les cidres et poirés (art. 3, 4) ;

2 mai 1911, sur les hydromels (art. 2) ;

28 juillet 1908, sur les vinaigres (art. 5) ;

28 juillet 1908, sur les sirops, liqueurs (art. 4, 5 et 7) ;

20 juillet 1910 sur les graisses et huiles comestibles ;

19 décembre 1910, sur les produits de la sucrerie, de la confiserie et de la chocolaterie (art. 3, 6, 9, 10, 13, 15, 18, 21, 25, 26 et 27) ;

15 avril 1912, sur les denrées alimentaires (art. 1, 2, 3 et 4) ;

Vu les avis émis par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France et par l'Académie de médecine

Arrêtent :

Art. 1<sup>er</sup>. — Il est interdit, dans tous les cas non spécialement prévus par les règlements pris en vertu de l'article 41 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905, d'additionner les boissons et denrées servant à l'alimentation d'autres produits chimiques que le sel ordinaire.

A titre exceptionnel, il est permis :

1<sup>o</sup> D'additionner les viandes et préparations de viandes, en vue de permettre leur conservation, de sel mélangé de 10 p. 100 au maximum de nitrate de potasse commercialement pur ou de sel mélangé de bicarbonate de potasse commercialement pur ;

2<sup>o</sup> D'employer l'acide sulfureux pour la conservation des denrées à l'état sec, mais à la condition que ces fruits ne contiennent pas plus de 100 milligr. d'anhydride sulfureux p. 100 gr. au moment de leur mise en vente ;

3° D'employer à la dose strictement indispensable l'acide sulfureux et les bisulfites alcalins purs pour la décoloration partielle des fruits et pour le blanchiment des champignons destinés à être conservés par stérilisation à chaul dans un liquide.

Art. 2 — Il est interdit de placer toutes boissons et denrées destinées à l'alimentation au contact direct du cuivre, du zinc ou du fer galvanisé, exception faite pour les opérations de fabrication ou de conservation des produits de la chocolaterie et de la confiserie ne renfermant pas de substances acides liquides et pour les opérations de la distillerie.

Art. 3. — Il est interdit de placer toutes boissons et denrées servant à l'alimentation au contact direct de récipients, ustensiles, appareils constitués en tout ou partie par un alliage contenant plus de 10 p. 100 de plomb ou plus de 1/10000 d'arsenic.

Art. 4. — Il est interdit de placer toutes boissons ou denrées servant à l'alimentation au contact direct de récipients, ustensiles, appareils étamés ou soudés avec de l'étain contenant plus de 0,5 p. 100 de plomb ou plus de 1/10000 d'arsenic ou moins de 97 p. 100 d'étain dosé à l'état d'acide métastannique.

Toutefois, est autorisé, pour la soudure faite à l'extérieur des récipients, l'emploi d'alliages d'étain et de plomb, mais à la condition que la pénétration de l'alliage plombifère à l'intérieur desdits récipients, sous forme de bavures, ne soit qu'accidentelle et ne résulte pas du mode même de fabrication.

Il est interdit de placer toutes boissons ou denrées servant à l'alimentation au contact direct de feuilles d'étain ne présentant pas les conditions de pureté énumérées au premier paragraphe du présent article.

Art. 5. — Il est interdit d'employer, pour le capsulage des récipients contenant des matières destinées à l'alimentation, dans la composition desquelles entre du vinaigre, des alliages contenant plus de 10 p. 100 de plomb ou plus d'un dix-millième d'arsenic, à moins que la capsule métallique ne soit complètement isolée du col du récipient et du bouchon, au moyen d'une feuille d'étain fin, ayant une épaisseur d'au moins un demi-dixième de millimètre, ou d'une feuille d'aluminium, ou d'une feuille constituée par une matière imperméable et inattaquable à froid par l'acide acétique à 6 p. 100.

Est considéré comme étain fin l'étain présentant les conditions de pureté fixées par l'article 4 précédent pour être propre à l'étamage.

Un délai d'un an, à dater de la publication du présent arrêté, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions du présent article.

Art. 6. — Il est interdit de placer toutes boissons et denrées servant à l'alimentation au contact direct de récipients, ustensiles et appareils métalliques comportant des joints ou bouchons formés d'une substance plombifère, ou recouverts intérieurement de vernis contenant des métaux toxiques et attaquables à froid par l'acide nitrique concentré.

Art. 7. — Il est interdit de placer toutes denrées destinées à l'alimentation au contact direct de papiers maculés ou de papiers de tenture dits *papiers peints*.

Il est interdit de placer toutes denrées destinées à l'alimentation au contact direct ou indirect de papiers peints ou moirés au moyen de sels de plomb ou d'arsenic.

Il est également interdit de placer au contact direct de papiers manuscrits ou imprimés en noir ou en couleur les denrées destinées à l'alimentation autres que les racines, tubercules, bulbes, fruits à enveloppe sèche, légumes secs et légumes à feuilles.

Il est en outre interdit de placer d'autres papiers que du papier de pliage neuf, soit blanc, soit paille, soit coloré au moyen de l'une des substances dont l'emploi est autorisé à l'article 8 du présent arrêté, au contact du pain et des denrées alimentaires humides ou grasses, susceptibles d'adhérer auxdits papiers, telles que viandes, volailles, poissons, préparations de viande, beurres, graisses alimentaires, légumes et fruits frais, produits de la confiserie et de la pâtisserie.

Ne sont pas considérés comme *papiers imprimés* les papiers de pliage neufs portant sur l'une des faces, les nom, adresse et toutes indications commerciales intéressant le vendeur.

Art. 8. — La coloration artificielle des boissons et denrées servant à l'alimentation énumérées au tableau ci-après est permise, dans les conditions fixées par les règlements pris en vertu de l'article 14 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1903, au moyen des matières colorantes indiquées audit tableau, à l'exclusion de toutes autres :

<i>Eaux-de-vie naturelles.</i>	}	Caramel.
(Eaux-de-vie de vin, de cidre, de poiré, rhum, tafia).		
<i>Bières.</i>	}	Caramel et extraits obtenus par torréfaction des matières dont l'emploi est autorisé, dans la fabrication de la bière, par l'article 1 <sup>er</sup> du décret du 28 juillet 1908.
<i>Hydromels.</i>		
<i>Cidres.</i>	}	Cochénille. Orseille.
<i>Poirés.</i>		
<i>Vinaigres.</i>	}	Cochénille et matières colorantes végétales, à l'exception de la gomme gutte et de l'aconit napol.
<i>Boissons autres que le vin, le cidre, le poiré, la bière et l'hydromel.</i>		
<i>Eaux-de-vie autres que les eaux-de-vie naturelles.</i>		
<i>Sirops, limonades.</i>		
<i>Confitures, gelées, marmelades.</i>		
<i>Miel artificiel.</i>		
<i>Beurres, huiles.</i>		
<i>Graisses autres que les margarines.</i>		
<i>Produits de la charcuterie.</i>		
<i>Légumes destinés à être conservés dans un liquide soit entiers, soit à l'état de pulpe.</i>		

*Fruits* naturellement verts destinés à être confits ou à être conservés dans un liquide.

*Légumes* naturellement verts destinés à être conservés dans un liquide.

*Pâtes alimentaires.*

*Produits de la pâtisserie* fraîche ou sèche.

*Sucre.*

*Liqueurs.*

*Pâtes de fruits.*

*Fruits* destinés à être confits ou à être conservés dans un liquide.

*Sucreries* (bonbons, pastillages, décors de pâtisserie).

*Oufs durs.*

*Crouûte des fromages.*

*Boyaux, vessies* et autres enveloppes similaires employées pour les produits de la charcuterie.

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

Sulfate de cuivre en proportion telle que le produit reverdi ne renferme pas plus de 100 milligr. de cuivre par kilogr. de produit égoutté.

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

Jaune naphтол S: (dinitro- $\alpha$ , naphтол-monosulfonate de soude) additionné de 5 p. 100 au plus de Ponceau R R.

Outremer. Bleu d'indanthrène (N-dihydro-anthraquinone-azine), mais seulement en vue de l'azurage.

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

Matières minérales: sulfate de chaux (gypse); carbonate de chaux (craie); peroxyde de fer (rouge anglais, ocre); peroxyde de manganèse (brun de manganèse); outremer; bleu de cobalt (bleu Thénard); ferrocyanure ferrique (bleu de Paris, bleu de Prusse); silicate ferreux et ferrique (terre verte).

Dérivés de la houille:

#### Colorants roses.

1<sup>o</sup> *Eosine* (tétrabromofluorescéine sodée).

2<sup>o</sup> *Erythrosine* (tétraiodofluorescéine sodée).

3<sup>o</sup> *Rose bengale* (tétraiodochlorofluorescéine sodée).

#### Colorants rouges.

4<sup>o</sup> *Bordeaux B*:  $\alpha$ . naphtylamine-azo- $\beta$ , naphтолdisulfonate de soude. R. ( $\alpha$ . naphталène-azo-2. naphтол-3 6. disulfonate de sodium).

*Liqueurs*

*Pâtes de fruits.*

*Fruits* destinés à être confits ou à être conservés dans un liquide.

*Sucreries* (bonbons, pastillages, décors de pâtisserie).

*Œufs durs.*

*Croûte des fromages.*

*Boyaux, vessies* et autres enveloppes similaires employés pour les produits de la charcuterie.

5° *Ponceau cristallisé* :  $\alpha$ . naphtylamine-azo- $\beta$ . naphtol-disulfonate de soude. G. ( $\alpha$ . naphthalène-azo-2. naphtol-6. 8. disulfonate de sodium).

6° *Bordeaux S* : naphthionique-azo- $\beta$ . naphtolosulfonate de soude. R. (4. sulfonate de sodium- $\alpha$ . naphthalène-azo-2. naphtol-3. 6. disulfonate de sodium).

7° *Nouvelle coccine* : naphthionique-azo- $\beta$ . naphtol-disulfonate de soude. G. (4. sulfonate de sodium- $\alpha$ . naphthalène-azo-2. naphtol-6. 8. disulfonate de sodium).

8° *Rouge solide* : naphthionique-azo- $\beta$ . naphtol-monosulfonate de soude. S. (4. sulfonate de sodium- $\alpha$ . naphthalène-azo-2. naphtol-6. monosulfonate de sodium).

9° *Ponceau RR* : xylidine-azo- $\beta$ . naphtol-disulfonate de soude. R. (xylène-azo-2. naphtol-3. 6. disulfonate de sodium).

10° *Ecarlate R* : xylidine-azo- $\beta$ . naphtol-monosulfonate de soude. S. (xylène-azo-2. naphtol. 6 monosulfonate de sodium).

11° *Fuchsine acide* (triparaamido-diphényltolycarbinol - trisulfonate de sodium).

**Colorant orangé.**

12° *Orangé I* : sulfanilique-azo- $\alpha$ . naphtol (4. sulfonate de sodium-benzène-azo-1. naphtol).

**Colorants jaunes.**

13° *Jaune naphtol S* : dinitro- $\alpha$ . naphtol-monosulfonate de soude (2. 4. dinitro-1. naphtol-7. monosulfonate de sodium).

14° *Chrysoïne* : sulfanilique-azo-résorcine [sel de soude] (4. sulfonate de sodium-benzène-azo-résorcine).

15° *Auramine O* : (chlorhydrate de l'amidotétra-méthyl-paradiamidodiphényl-méthane).

**Colorants verts.**

16<sup>o</sup> *Vert malachite* (sulfate de tétraméthyl - diparaamido - triphénylcarbinol).

17<sup>o</sup> *Vert acide J* (diéthyl-dibenzyl - diparaamido - triphénylcarbinol-trisulfonate de sodium).

**Colorants bleus.**

18<sup>o</sup> *Bleu à l'eau C B* (triphényl-triparaamido-diphényltoylcarbinol-trisulfonate de sodium).

19<sup>o</sup> *Bleu patenté* (tétraéthyl-diparaamido-métoaxy-triphénylcarbinol-disulfonate de calcium).

**Colorants violets.**

20<sup>o</sup> *Violet de Paris* (mélange de chlorhydrines du pentaméthyl-triparaamido-triphénylcarbinol et de l'hexaméthyl-triparaamido-triphénylcarbinol).

21<sup>o</sup> *Violet acide G B* (diéthyl-paraamido - diéthyl - dibenzyl - diparaamido triphénylcarbinol-disulfonate de sodium).

*Liqueurs.*

*Pâtes de fruits.*

*Fruits destinés à être confits ou à être conservés dans un liquide.*

*Sucreries* (bonbons, pastillages, décors de pâtisserie).

*Œufs durs.*

*Croûte des fromages.*

*Boyaux, vessies et autres enveloppes similaires employées pour les produits de la charcuterie.*

---

**DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.**

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

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Essais de réduction du bichromate de potassium en solution par le courant alternatif (1),

par MM. Dr PAUL WENGER et D. MIDHAT.

Le travail que nous présentons ici a été fait parallèlement à celui publié dans les *Annales de chimie analytique* en juin 1912 par MM. Dr Paul Wenger et H. Alvarez ; aussi nous bornerons-nous à indiquer les résultats obtenus au cours de nos expériences, le mode opératoire et les appareils employés étant les mêmes que ceux décrits dans le travail que nous venons de rappeler.

Dans tous nos essais, nous avons employé 10 cc. d'une solution de bichromate de potassium de titre connu, dilués à 200 cc. avec de l'eau distillée et acidulés par 1 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  double normal. Les électrodes ont une largeur de 2 centim. et plongent de 3 centim. dans la solution ; la distance entre les deux électrodes est de 8 millim. ; courant alternatif de 2,5 ampères et 110 volts, monophasé à 47 périodes.

Nos essais ont toujours été faits en double, et chaque expérience comprend une électrolyse avec électrodes fixes, une autre avec électrodes rotatives et un essai à blanc.

Nous donnons ci-dessous :

1<sup>o</sup> Les résultats obtenus en fonction du temps (durée de l'électrolyse) en prenant des électrodes en platine (inattaquables).

2<sup>o</sup> Les résultats obtenus en fonction de la nature des électrodes (platine, argent, cuivre, aluminium, plomb et nickel).

Le degré de réduction dans chaque essai est déterminé par le dosage du bichromate non réduit après l'électrolyse. Pour cela, on ajoute à la liqueur un excès de solution de sel de Mohr de titre connu ; celle-ci, dans un courant de  $\text{CO}^2$ , réduit le bichromate restant ; on titre ensuite par le permanganate de potassium le sel de Mohr non entré en réaction.

*Résultats obtenus en fonction du temps.* — Les chiffres marqués ci-dessous indiquent le pourcentage de  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  réduit :

(1) Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de M. le professeur Dr Louis Duparc, à l'Université de Genève.

*Electrodes en platine.*

Durée	Electrodes tournantes	Electrodes fixes	Essai à blanc
15 min.	24,8 p. 100	9,5 p. 100	0,0 p. 100
30 —	40,5 —	18,2 —	—
45 —	54,4 —	24,3 —	—
1 h. —	60,1 —	31,2 —	—
1 h. 15 —	66,0 —	35,4 —	—
1 h. 30 —	80,4 —	44,8 —	—
1 h. 45 —	100,0 —	51,6 —	—

*Résultats obtenus en fonction de la nature des électrodes.*

La durée de l'expérience, toujours constante, était égale à 1 heure.

*Electrodes en cuivre.*

Electrodes tournantes . . . . .	95,4 p. 100
— fixes . . . . .	47,0 —
Essai à blanc. . . . .	22,9 —

*Electrodes en aluminium.*

Electrodes tournantes . . . . .	7,3 p. 100
— fixes . . . . .	11,0 —
Essai à blanc. . . . .	5,5 —

*Electrodes en plomb.*

Electrodes tournantes . . . . .	76,4 p. 100
— fixes . . . . .	84,0 —
Essai à blanc. . . . .	21,0 —

*Electrodes en nickel.*

Electrodes tournantes . . . . .	45,8 p. 100
— fixes . . . . .	28,6 —
Essai à blanc. . . . .	17,1 —

*Electrodes en argent.*

Electrodes tournantes . . . . .	95,4 p. 100
— fixes . . . . .	36,3 —
Essai à blanc. . . . .	11,0 —

*Electrodes en platine.*

Electrodes tournantes . . . . .	66,8 p. 100
— fixes . . . . .	36,3 —
Essai à blanc. . . . .	0 —

*Remarques.* — Avec les électrodes en cuivre, la liqueur prend une teinte bleuâtre. Les électrodes en plomb donnent un précipité jaune de chromate de plomb.

Ces recherches seront poursuivies en étudiant le phénomène en fonction de tous les facteurs modifiables qui peuvent intervenir.

Un travail analogue, étudiant la réduction du phosphate de sodium ( $\text{Na}^2\text{PO}^3$ ) en solution acide est actuellement entrepris dans le même laboratoire par MM. P. Wenger et L. Heinen.

### **Sur la fusion de quelques terres rares avec les carbonates alcalins et la séparation du wolfram d'avec le fer, le glucinium et l'aluminium,**

PAR MM. WUNDER et A. SCHAPIRO (1).

Depuis plusieurs années, divers travaux ont été effectués dans notre laboratoire sur la fusion des oxydes de métaux du second groupe avec le carbonate de sodium et le carbonate de potassium (2). Nous avons ainsi séparé Fe, Zr et Gl d'avec Al et Cr. Nous ne reviendrons pas sur la fusion des silicates, qui est suffisamment connue.

Nous avons voulu nous rendre compte de l'action des carbonates alcalins fondus sur les terres rares, et les résultats obtenus nous paraissent assez intéressants pour être publiés, nous réservant de continuer nos recherches et d'appliquer nos expériences à l'analyse et à la séparation des terres rares d'avec les autres métaux du deuxième groupe et autres.

I. OXYDE DE CÉRIUM. — a) *Carbonate de sodium (première expérience)*. — Nous avons pesé dans un creuset en platine 0gr.2120 d'oxyde de cérium pur (3); on a ensuite calciné jusqu'à poids constant, ce qui donnait 0gr.2083, d'où une perte en poids de 1,75 p.100. La substance a été mélangée avec 4 gr. de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  et fondue d'abord au bec Teclu, puis au chalumeau pendant 45 minutes. La masse a été reprise par 200 cc. d'eau à l'ébullition pendant 20 minutes; le précipité, après avoir été filtré, lavé à l'eau froide et calciné, pesait 0gr.1903. Le filtratum, acidulé par  $\text{AzO}^3\text{H}$ , a été précipité par l'ammoniaque, filtré, calciné et pesé; on a

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

(2) Thèse Bornand, Genève, 1904.

*Annales de chimie analytique*, 1901, p. 201. Sur l'analyse quantitative de la chromite, par MM. L. Duparc et Leuba.

*Annales de chimie analytique*, 1911, p. 1. Sur la séparation du fer, du chrome et de l'aluminium, par MM. Wunder et Tcharviani.

*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 50, p. 49. Séparation de  $\text{ZrO}^2$  d'avec Fe et Al, par MM. Wunder et Janneret.

*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 51, p. 470. Séparation de  $\text{BeO}$  d'avec Fe et Al, par MM. Wunder et Wenger.

(3) Ce produit provenait de M. C. F. Kahlbaum, de Berlin.

obtenu ainsi 0gr.0150, soit 7,2 p.100 de la quantité employée, qui avait passé en solution. Comme nous avons employé des filtres ordinaires, nous pensons qu'une petite partie de l'oxyde, qui est en poudre très fine, avait traversé le papier. En outre, il faut, d'après nos expériences antérieures, toujours ajouter, au moment de l'ébullition, environ 1 gr.de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  sec et solide, pour avoir tout le précipité sur le filtre. Tel est le cas, par exemple, pour le zircon et pour l'oxyde de glucinium, et même pour le fer.

(Deuxième expérience). Nous avons pesé 0gr.2035, qui, après calcination, ont donné 0gr.1988 ; nous avons mélangé avec 3 gr. de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , fondu au chalumeau pendant 45 minutes et porté à l'ébullition pendant 20 minutes, en ajoutant environ 1 gr. de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  ; nous avons filtré sur filtre spécial (1). Après calcination, nous avons trouvé 0gr.1980 ; dans le filtratum, acidulé par HCl et précipité par  $\text{AzH}^3$ , il s'est produit un très léger précipité, pesant 0gr.0006 ; on voit donc nettement l'influence exercée par l'addition de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  au moment de l'ébullition.

b) *Carbonate de potassium (première expérience)*. — Avec filtre ordinaire, sans addition de  $\text{K}^2\text{CO}^3$  à l'ébullition ; nous avons pesé 0gr.2043, donnant après calcination 0gr.2005 ; nous avons fait fondre avec 4 gr. de carbonate de potassium pendant 1 heure ; nous avons fait bouillir pendant 20 minutes, filtré et lavé à l'eau froide ; nous avons trouvé 0gr.1967, soit une perte de 4,89 p.100. Dans le filtratum acidulé et précipité par  $\text{AzH}^3$ , nous n'avons rien trouvé.

*Filtre spécial et addition de  $\text{K}^2\text{CO}^3$  (deuxième expérience)*. — 0gr.2172 donnent 0gr.2132 ; après fusion avec 4 gr. de  $\text{K}^2\text{CO}^3$  pendant 45 minutes, addition à la solution de 1 gr. de  $\text{K}^2\text{CO}^3$  et ébullition pendant 20 minutes, le résidu a pesé 0gr.2110. Le filtratum était limpide. Après acidulation par HCl et précipitation par  $\text{AzH}^3$ , nous avons obtenu un faible précipité qui, après calcination, pesait 0gr.0019.

Dans la suite, pour toutes les filtrations, nous nous sommes servis des filtres mentionnés, et à toutes les solutions on a ajouté du carbonate solide.

II. LANTHANE. — a) *Carbonate de sodium*. — 0gr.2147 ont donné, après calcination, 0gr.1847 ; après fusion avec 3 gr de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  pendant une heure au chalumeau, la solution a été portée à l'ébullition pendant 20 minutes, avec addition de 1 gr. de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  ; après filtration, dessiccation et calcination, le résidu

(1) Doppel-Barytfilter n° 417 de la maison Max Dreverhoff, de Dresde.

pesait 0gr.1838. Dans la solution on obtient un trouble si faible que nous n'avons pas jugé nécessaire de le filtrer. Perte 0gr.0009.

b) *Carbonate de potassium.* — 0gr.2087 ont donné 0gr.1788 ; après fusion avec 3gr. de  $K^2CO^3$  pendant une heure, la solution a été portée à l'ébullition pendant 20 minutes, avec addition d'environ 1gr. de  $K^2CO^3$  ; après filtration, lavage, dessiccation et calcination, le résidu pesait 0gr.1753, soit une perte de 0gr.0035.

III. DIOYME. — a) *Carbonate de sodium.* — 0gr.1963 ont donné à la calcination 0gr.1910 ; après fusion avec environ 4gr. de  $Na^2CO^3$  pendant une heure au chalumeau, on a fait bouillir la solution pendant 20 minutes en ajoutant 1gr. de  $Na^2CO^3$  ; en filtrant à chaud, nous avons obtenu un liquide limpide qui, par refroidissement, se troubla et laissa déposer, après quelques heures, un précipité cristallin blanc. A la première filtration, nous avons trouvé 0gr.1629.

Le dépôt cristallin, après calcination, pesait 0gr.0280, soit une perte de 14,66 p. 100. Les 0gr.1629 ont été refondus et traités de la même manière ; sur le filtre, nous avons trouvé 0gr.1376 ; à froid, il s'est déposé 0gr.0251, soit une perte de 15,4 p. 100. Après une troisième fusion avec 0gr.1376, il reste d'insoluble 0gr.1225, et à froid il se dépose 0gr.0150, soit 11 p. 100.

b) *Carbonate de potassium.* — 0gr.1668 ont donné 0gr.1626 ; après fusion avec 3gr. de  $K^2CO^3$  pendant une heure au chalumeau, ébullition pendant 20 minutes, nous avons ajouté 1gr. de  $K^2CO^3$  ; nous avons filtré et lavé à chaud ; le précipité pesait 0gr.1490. La liqueur filtrée et précipitée par  $AzH^3$  a donné 0gr.0132 de précipité, soit 8,12 p. 100. En traitant les 0gr.1490 de la même façon, nous avons trouvé 0gr.1337 et en solution 0gr.0150, soit 10 p. 100 ; les 0gr.1337, fondus de nouveau, ont laissé 0gr.1175 d'insoluble et 0gr.0160 en solution, ce qui correspond à 11,97 p. 100.

IV. ERBIUM. — a) *Carbonate de sodium.* — 0gr.1998 ont donné 0gr.1947 ; après fusion avec 3gr. de  $Na^2CO^3$  au chalumeau pendant une heure, nous avons ajouté du  $Na^2CO^3$  à la solution à l'ébullition et nous avons filtré à chaud ; le résidu pesait 0gr.1313 ; il s'est formé à froid un précipité pesant 0gr.0528, et, dans la solution acidulée, nous avons obtenu, par précipitation avec  $AzH^3$ , 0gr.0105, soit 5,4 p. 100. Une deuxième opération avec 0gr.1313 a donné, dans les mêmes conditions, 0gr.1007 de résidu, 0gr.0249 de dépôt à froid et 0gr.0054 par précipitation avec  $AzH^3$ .

b) *Carbonate de potassium.* — 0gr.1975 ont donné 0gr.1941 ; après fusion avec 3gr. de  $K^2CO^3$  au chalumeau pendant une heure, la

solution a été portée à l'ébullition pendant 20 minutes avec addition de  $K^2CO^3$  ; nous avons filtré à chaud et obtenu un liquide limpide, qui est resté tel après refroidissement ; ce n'est qu'après plusieurs heures que nous avons observé un très léger trouble ; le résidu insoluble pesait 0gr.1231 ; le filtratum, acidulé et précipité par  $AzH^3$ , a donné 0gr.0708, soit 36 p. 100.

Une deuxième opération, répétée dans les mêmes conditions, en partant de 0gr.1231, a donné un résidu insoluble de 0gr 0785 et par  $AzH^3$  un précipité de 0gr.0442, soit 37,5 p. 100.

V. THORIUM. — a) *Carbonate desodium.* — 0gr.2032 d'oxyde de thorium ont donné 0gr.2020 ; après fusion avec 3 gr. de  $Na^2CO^3$  pendant une heure, nous avons porté à l'ébullition pendant 20 minutes avec environ 1 gr. de  $Na^2CO^3$  ; nous avons filtré à chaud ; le résidu pesait 0gr.2007. Le filtratum était limpide et restait tel. Après l'avoir rendu acide et précipité par  $AzH^3$ , nous avons trouvé 0gr.0011, soit 0,62 p. 100.

b) *Carbonate de potassium.* — 0gr.2090 d'oxyde de thorium ont donné 0gr.2076 ; après fusion pendant une heure au chalumeau avec 3 gr. de  $K^2CO^3$ , ébullition de 20 minutes et addition de 1 gr. de  $K^2CO^3$ , nous avons trouvé sur le filtre un résidu insoluble pesant 0gr.2068. Le filtratum était limpide, mais légèrement coloré en jaune pendant qu'il était chaud. A froid, il devenait incolore, mais sans formation de précipité. Par traitement de la solution acidulée par  $AzH^3$ , nous avons obtenu un très léger précipité qui, après filtration et calcination, pesait 0gr 0005.

Ces expériences ne nous conduisent actuellement à aucune conclusion ; nous nous bornons à mentionner nos résultats en nous réservant de revenir à ce sujet dans une note prochaine.

VI. WOLFRAM. — a) *Carbonate de sodium.* — 0gr.6765 ont donné 0gr.6700 ; après fusion pendant 15 minutes avec 6 gr. de  $Na^2CO^3$  et reprise par l'eau, la solution était complètement limpide après 20 minutes.

b) *Carbonate de potassium.* — 0gr.72 ont été fondus avec 6 gr. de  $K^2CO^3$  pendant 15 minutes. La masse était complètement soluble dans l'eau.

SÉPARATION DE  $WO^3$  ET  $Fe^2O^3$ . — *Séparation par fusion avec  $Na^2CO^3$ .* — On a chauffé les deux oxydes jusqu'à poids constant ; on a mélangé avec environ 5 gr. de  $Na^2CO^3$ , et l'on a fait fondre pendant une heure au chalumeau ; on a repris par l'eau ; on a fait bouillir pendant 20 minutes, en ajoutant du  $Na^2CO^3$  ; le fer non dissous a été calciné, pesé et soumis à une seconde désagrégation ; ensuite, le fer a été dissous dans  $HCl$ , puis précipité par

AzH<sup>3</sup>. Dans le filtratum, on a précipité le wolfram par le nitrate mercureux en solution faiblement nitrique, neutralisée par AzH<sup>3</sup>.

*Premier essai :*

pesé WO <sup>3</sup> Ogr. 2983	trouvé	1 <sup>er</sup> filtratum	Ogr. 2950
	trouvé	2 <sup>e</sup> filtratum	Ogr. 0023
		Total. . .	Ogr. 2973
pesé Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ogr. 1106	trouvé après 1 <sup>re</sup> fusion		Ogr. 1132
	trouvé après 2 <sup>e</sup> fusion		Ogr. 1102

*Deuxième essai :*

Une seule fusion pendant deux heures.

pesé WO <sup>3</sup> Ogr. 3048	trouvé	Ogr. 3042
pesé Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ogr. 0304	trouvé	Ogr. 0308

SÉPARATION DE WO<sup>3</sup> ET BeO. — Nous avons déjà montré que le béryllium ne devient pas du tout soluble par fusion avec Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> ; une séparation de wolfram et de béryllium doit donc fournir les mêmes résultats que dans le cas d'un mélange avec le fer.

La manière de procéder est exactement la même que ci-dessus.

*Premier essai :*

pesé BeO Ogr. 1324	trouvé BeO Ogr. 1314
pesé WO <sup>3</sup> Ogr. 1908	trouvé WO <sup>3</sup> Ogr. 1897

*Deuxième essai :*

pesé BeO Ogr. 0556	trouvé BeO Ogr. 0552
pesé WO <sup>3</sup> Ogr. 5110	trouvé WO <sup>3</sup> Ogr. 5103

SÉPARATION DE WO<sup>3</sup> ET Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. — Comme, dans les minerais de wolfram, il y a généralement une petite quantité d'aluminium, nous avons essayé de séparer les deux oxydes, après fusion par le Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, par un excès de nitrate d'ammonium, comme nous avons séparé le zircon de l'aluminium.

L'essai nous a fourni les résultats suivants :

pesé Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ogr. 2207	trouvé Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ogr. 2200
pesé WO <sup>3</sup> Ogr. 1815	trouvé WO <sup>3</sup> Ogr. 1811

Il est possible de transformer tout l'oxyde d'aluminium en aluminate par une fusion au chalumeau de deux heures.

Dans une prochaine note, nous reviendrons sur le sujet de la fusion avec les carbonates alcalins et son emploi en chimie analytique.

### **Action de la diméthylglyoxime sur le platine,**

PAR MM. M. WUNDER et V. THURINGER (1).

Au cours de notre travail sur la séparation du palladium d'avec d'autres métaux, nous avons, sur le conseil de M. le professeur A. Monnier, étudié l'action de la diméthylglyoxime, ce qui nous a conduits à une nouvelle méthode permettant de doser ce métal et de le séparer d'avec la plupart des métaux qui peuvent l'accompagner. Nous rappellerons ici notre travail sur la séparation du palladium et du nickel, paru dans le numéro du 13 juin de ce Recueil. Pour le platine, on obtient aussi un précipité avec la diméthylglyoxime, mais celui-ci se forme beaucoup plus difficilement et à une température plus élevée ; de plus, nous n'avons pas, jusqu'à présent, réussi à obtenir une précipitation complète et quantitative.

Si l'on ajoute à une solution aqueuse d'acide chloroplatinique un excès de diméthylglyoxime, on n'a aucune réaction ; ce n'est qu'après plusieurs heures que la solution se trouble. Si, au contraire, on porte celle-ci à l'ébullition, il se forme, au bout de très peu de temps, un précipité volumineux, floconneux, qui se rassemble à la surface de la solution. Il est de couleur brune, et, à l'état sec, il a un éclat métallique et une couleur de bronze. Dans certaines conditions, par exemple en présence du chlorure d'ammonium ou de certains sels organiques, comme le citrate de sodium, le précipité humide est de couleur bleue ou bleu-verdâtre, mais après dessiccation, il est bronzé comme auparavant.

Nous avons essayé de précipiter le platine en solution acide, comme nous l'indiquons pour le palladium ; nous avons fait digérer pendant quelques heures au bain-marie, puis nous avons filtré, séché et calciné.

Pour 0gr.0292 de platine, nous n'avons obtenu que 0 gr. 0222.

Avec une solution alcoolique du réactif, les résultats sont meilleurs, car ici l'action réductrice de l'alcool intervient aussi.

Pour 0gr.0292 de platine, nous avons obtenu 0gr.0266.

Les essais en solution acide n'étant pas favorables, nous avons pensé à augmenter l'action réductrice de la diméthylglyoxime par une substance organique capable de fixer les acides minéraux libres. Comme on le sait, on n'obtient la réaction avec la diméthylglyoxime qu'avec les métaux bivalents.

Pour ces raisons, nous avons opéré la précipitation en présence d'un excès d'acétate de sodium au moyen d'une solution

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

aqueuse du réactif (1 gr. dans 100 gr. d'eau). Nous avons obtenu ainsi :

Platine employé	0gr.0292	Platine trouvé	0gr.0267
—	0gr.0292	—	0gr.0261
—	0gr.0262	—	0gr.0236

Nous avons ensuite remplacé l'acétate de sodium par le citrate de sodium. Nous avons fait bouillir la solution pendant 2 heures, et, après filtration, nous avons porté de nouveau à l'ébullition le filtratum, ce qui a donné encore un peu de précipité. Les résultats suivants ont été obtenus :

Platine employé	0gr.0262	Platine trouvé	0gr.0250
—	»	—	0gr.0244
—	»	—	0gr.0252
—	»	—	0gr.0240
—	0gr.0804	—	0gr.0757

Comme on le voit, les chiffres deviennent sensiblement meilleurs, mais sont encore loin d'être satisfaisants. Pour 1 partie de platine, nous avons ajouté 1 partie 1/2 du réactif. La calcination a été effectuée avec précaution. Le métal spongieux a été lavé avec HCl dilué, puis avec de l'eau, afin d'enlever les dernières traces de sels alcalins qui pouvaient être retenues ; après recalcination, nous avons réduit par l'hydrogène.

Nous avons encore remarqué que la présence de chlorure d'ammonium accélérât sensiblement la formation du précipité et donnait un filtratum incolore ; malheureusement, les résultats obtenus de la sorte n'ont pas été meilleurs que les précédents.

### **Recherche des chlorures en présence des sulfocyanures alcalins,**

Par H. CORMINBEUF,

Chef du laboratoire de contrôle des Etablissements Poulenc frères.

Un des problèmes les plus difficiles de l'analyse chimique qualitative consiste à déceler les *chlorures* en présence des *sulfocyanures*. La méthode que je propose dans ce but permet de résoudre ce problème avec la plus grande facilité : elle consiste à précipiter un sulfocyanure soluble de sa solution aqueuse au moyen d'un sel cuivrique en présence d'un composé réducteur, et à rechercher les chlorures dans la liqueur filtrée au moyen du nitrate d'argent comme à l'ordinaire.

Pour que, dans ces conditions, la précipitation du sulfocya-

nure à l'état de sulfocyanure cuivreux soit complète, il faut : 1<sup>o</sup> que le composé réducteur soit en excès ; 2<sup>o</sup> que la liqueur dans laquelle a été obtenue la précipitation ne contienne pas d'acides minéraux libres.

Le réactif précipitant et réducteur que j'emploie et auquel je donne le nom de *solution A* est constitué comme suit :

<i>Sulfate de cuivre cristallisé chimiquement pur .</i>	<i>200 gr.</i>
<i>Sulfate de fer cristallisé pur . . . . .</i>	<i>200 gr.</i>
<i>Eau distillée q. s. pour faire . . . . .</i>	<i>1 litre.</i>

De plus, pour neutraliser l'effet de l'acidité minérale, je fais usage d'un second réactif, appelé *solution B*, que je prépare en dissolvant 250 gr. d'acétate de soude cristallisé chimiquement pur dans une quantité d'eau distillée suffisante pour faire 1 litre.

La manière d'opérer est la suivante :

Dans 20 à 25 cc. d'eau, on dissout 1 gr.50 du sulfocyanure à essayer ; on ajoute à cette solution 30 cc. de *solution B* et, après agitation, 30 cc. de *solution A* ; on filtre ; dans le filtratum, qui possède une coloration rouge-sang, laquelle devient verte par addition d'acide nitrique concentré, on ajoute quelques gouttes de solution de nitrate d'argent ; on obtient, s'il y a présence de chlorure, le précipité bien connu *caillebotté de chlorure d'argent*. L'essai conduit comme il vient d'être dit ne donne pas de précipitation avec le nitrate d'argent lorsque le sulfocyanure est exempt de chlorures, ce qui prouve bien que ce composé est entièrement éliminé.

Jusqu'à ce jour, je n'ai étudié cette méthode qu'au point de vue qualitatif ; je me réserve le soin d'en faire l'étude au point de vue quantitatif.

Il est tout naturel que les produits servant à préparer les deux réactifs doivent être exempts de chlorures et qu'il est nécessaire de les essayer à ce point de vue avant d'en faire l'emploi.

---

### **Sur la modification à la méthode Robin pour l'analyse des beurres, proposée par M. Marion,**

Par M. Lucien Robin, chimiste au Laboratoire municipal de Paris.

Dans une note publiée dans le numéro de ce Recueil du 15 juillet dernier (p. 256), M. Marion a proposé d'apporter à ma méthode d'analyse des beurres une modification au sujet de laquelle je désire présenter quelques observations. Si cette modification n'exige pas que la liqueur chlorhydrique demi-normale soit alcoolique, mais simplement aqueuse, elle oblige à faire un

calcul pour chaque analyse et à tenir à la température de 15° l'alcool à 90° qu'il faut ajouter, ce qui allonge et encombre le mode opératoire, et elle est d'autant moins nécessaire que la liqueur chlorhydrique demi-normale titrant 56°2 à 56°5 alcoométriques se conserve très longtemps.

Je répète, à ce propos, que j'ai vérifié au bout de 8 mois une liqueur ainsi confectionnée, et que son titre n'avait pas changé.

Si pourtant l'on désire suivre la modification de M. Marion, on le peut évidemment, sans que la méthode soit faussée.

D'autre part, M. Marion fait remarquer que la confection d'une liqueur alcoolique de titre alcoolique déterminé faite en partant de l'alcool absolu est coûteuse. Or rien n'oblige à prendre de l'alcool absolu pour fabriquer une liqueur alcoolique à 56°2-56°5 ; pourvu que l'alcool dont on fait usage soit neutre, peu importe son titre.

L'alcool absolu n'est même pas rigoureusement indispensable pour préparer la liqueur de saponification ; l'alcool titrant 95° est fort convenable, et nous l'utilisons au laboratoire ; seulement, pour amener le titre de la liqueur à 56°3 après la saponification, on n'ajoute que 15 cc. d'eau distillée au lieu de 17 cc.

Enfin, M. Marion dit que la température de 15°, à laquelle il faut filtrer pour séparer les acides gras solubles dans l'alcool à 56°5, n'est pas facile à réaliser dans les laboratoires ne disposant pas d'eau assez fraîche.

Cependant les laboratoires agréés par l'Etat pour l'analyse des denrées alimentaires sont tenus de faire l'essai de Planchon pour l'analyse des beurres, lequel exige aussi une filtration à 15°.

Je reconnais néanmoins que cette exigence peut être gênante en été pour certains laboratoires, et j'avais déjà, il y a quelques mois, recherché s'il était possible de filtrer à quelques degrés au-dessus de 15°, à 18° par exemple ; j'ai constaté que cela était possible sans inconvénient ; on n'a, en effet, qu'à retrancher du soluble alcool et de l'insoluble eau calculés pour 1 gr. de beurre, 0,15 par degré au-dessus de 15°.

Maintenant, avec la simplification que j'ai apportée et publiée dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 juillet dernier, le chiffre du soluble eau est déterminé directement et non plus par différence, et il reste fixe, que la filtration ait été effectuée à 15° ou à 18°.

En définitive, M. Marion a bien voulu reconnaître que la méthode proposée par moi présente de grands avantages ; la simplification que j'y ai apportée contribue à la rendre encore plus pratique ; j'estime qu'il est préférable de ne pas trop la torturer et de ne pas

s'exposer, par des modifications de détail, à lui enlever la simplicité et la rapidité qui la caractérisent, au risque peut-être de lui faire perdre aussi une partie de sa sensibilité et de sa précision.

Je remercie pourtant M. Marion d'avoir bien voulu présenter ses observations. Dans une prochaine publication, je compte démontrer comment il est possible de déceler avec certitude une faible addition de graisse de coco au beurre, 5 p. 100 par exemple, même lorsqu'il y a addition d'une égale proportion de margarine.

### **Les limites des beurres de la Tripolitaine, de la Cyrénaïque et de la Crète,**

PAR M. JEAN VAMVAKAS, de La Canée (Ile de Crète).

La production du beurre en Crète est très restreinte, les Crétois important presque tout le beurre qu'ils consomment de Tripolitaine et de Cyrénaïque.

Nous avons déjà défini les limites de ces beurres, et cela après dix ans d'expériences et de nombreuses analyses faites dans le laboratoire de chimie du gouvernement crétois et dont les résultats furent l'objet de mon rapport publié dans le compte rendu du Congrès international de chimie appliqué de Londres (section VIII, Bromatology, page 164) et qui sont les suivants :

Point de fusion du beurre . . . . .	de 31°5 à 33°
— solidification . . . . .	de 20° à 28°
— fusion des acides gras . . . . .	de 39° à 41°
— solidification des acides gras . . . . .	de 32° à 34°
Indice de Reichert-Wolny-Meissl . . . . .	de 26,7 à 29,3
— Hehner . . . . .	de 80,2 à 82,1 p. 100
— Koettstorfer . . . . .	de 222 à 241
Indice d'iode . . . . .	de 32,5 à 36,8
— oléo réfractométrique (F. Jean et Amagat) . . . . .	de — 28° à — 39°

En Tripolitaine et en Cyrénaïque, on ne se livre pas à la fabrication en grand du beurre, quoique des quantités très importantes soient exportées en Crète et en Turquie ; chaque éleveur de bestiaux, petit ou grand, prépare son beurre lui-même pour le vendre aux commerçants des villes.

La fabrication du beurre a lieu d'une façon assez curieuse : on remplit aux deux tiers une outre de lait, et on la balance d'un mouvement rythmique en la plaçant sur les cames d'un archaïque métier à tisser avec lequel les indigènes confectionnent leurs tissus de laine. L'ouvrier tisseur (garçon ou fillette) agite ainsi avec ses pieds cette curieuse baratte, tout en confectionnant ses tissus ; c'est ainsi que le beurre se sépare du petit lait.

Le beurre, qui contient une grande quantité de caséine, est ensuite retiré de l'outre par l'ouvrier, dont les mains sont loin d'être propres, et placé dans un chaudron qu'on chauffe, et le beurre se sépare ainsi de la caséine.

*Tableau d'analyses de beurres crétois*

ESPÈCES DE BEURRE	Point de solidification du beurre	Indice de Crismer	Indice de Koettstorfer	Indice de Reichert-Wolny-Meissl	Indice oléo-refractométrique (F. Jean et Amaga).
N° 1. Mélange de beurres de chèvre et de brebis . .	23°	54 <sup>o</sup>	237	43cc. 56	— 33°
» 2. Beurre de brebis . .	24°	54 <sup>o</sup>	227, 9	37cc. 6	— 28°
» 3. — — . .	23°	49 <sup>o</sup>	240	40cc. 10	— 34°
» 4. — de chèvre . .	24°	54 <sup>o</sup>	228	35cc. 73	— 33°
» 5. — de brebis . .	22° 5	57 <sup>o</sup>	233	24cc.	— 25°
» 6. — de chèvre . .	24° 5	54 <sup>o</sup>	225	20cc. 3	— 33°
» 7. — de brebis . .	27°	57 <sup>o</sup>	247	20cc. 8.	— 27°
» 8. Mélange de beurres de chèvre et de brebis . .	25°	54 <sup>o</sup>	231	24cc. 11	— 28°
» 9. Beurre de brebis . .	27°	59°	233	18cc. 26	— 33°
» 10. — — . .	21°	54 <sup>o</sup>	233	21cc. 38	— 30°
» 11. Mélange de beurres de chèvre et de brebis . .	21°	46°	235	20cc. 9	— 31°
» 12. Mélange de beurres de chèvre et de brebis . .	19°	48°	227	21cc. 48	— 28°
» 13. Beurre de brebis . .	21° 5	40°	224	32cc. 09	— 26°
» 14. — — . .	21°	45°	224	33cc. 4	— 27°
» 15. — — . .	20° 5	36°	240	35cc. 86	— 32°
» 16. — — . .	21° 5	50°	224	35cc. 31	— 28°
» 17. — — . .	22°	50°	225	32cc. 76	— 29°
» 18. Mélange de beurres de chèvre et de brebis . .	28°	57°	234	34cc. 1	— 29°
» 19. Beurre de brebis . .	21	44°	225	33cc. 77	— 30°
» 20. Mélange de beurres de chèvre et de brebis . .	25°	50°	233, 3	39cc. 60	— 28°
» 21. Mélange de beurres de chèvre et de brebis . .	26°	52°	224, 8	28cc. 60	— 28°
» 22. Beurre de brebis . .	25° 5	49°	237, 7	33cc. 22	— 26°
» 23. — de chèvre . .	25°	58°	224	24cc. 86	— 26°
» 24. — de brebis . .	10°	49°	224	36cc. 86	— 23°
» 25. — de chèvre . .	24°	50°	225, 9	29cc. 37	— 29°
» 26. — — . .	24°	55°	228, 7	30cc. 32	— 27°
» 27. — de vache . .	23° 5	60°	209	28cc. 6	— 20°
» 28. — — . .			235, 3		
» 29. — — . .			233	34cc. 65	
» 30. — — . .				25cc. 85	— 21°
» 31. — de brebis . .	19° 5	53°	224, 6	34cc. 65	— 25°

Ces beurres sont habituellement un mélange de beurre de chèvre et de beurre de brebis ; on fabrique peu de beurre de vache et moins encore de beurre de chamelle. On trouvera dans le tableau ci-dessus les limites de ces beurres crétois constitués par

un mélange de beurres de chèvres et de brebis ; ces limites ne sont, d'ailleurs, que provisoires, le nombre restreint d'analyses que nous avons effectuées étant insuffisant pour que nous les considérions comme définitives, et nous nous réservons de continuer nos recherches sur ce point.

Le tableau que nous publions présente un résultat intéressant concernant le n° 28, qui est un beurre de vache atteinte de fièvre aphteuse et qui possédait un indice de Reichert-Wolny-Meissl normal et par conséquent d'accord avec les résultats obtenus par M. A. Bonn, directeur du Laboratoire municipal à Lille.

*Beurre de chèvre et brebis*

Point de solidification . . . . .	de 19° à 28°
Indice de Crismer . . . . .	de 36° à 59°
Indice de Koettstorfer . . . . .	de 224 à 240
Indice de Reichert-Wolny-Meissl . . . . .	de 20,3 à 37,6
Indice oléo-réfractométrique (R. Jean et Amagal) . . . . .	de -26° à -34°

Nous avons constaté les anomalies suivantes dans quelques-uns des beurres que nous avons examinés :

Le n° 24 (beurre de brebis) a présenté un point de solidification = 10° ; les n°s 1, 3 et 9 ont présenté un indice de Reichert = 43,56, 40,10 et 18,26 cc. ; pour les n°s 5 et 24 l'indice oléo-réfractométrique a été de - 25° et - 23°.

**Cires d'abeille et de Carnauba. Méthode d'analyse ; dosage des hydrocarbures étrangers,**

PAR M. ALEXANDRE LEYS.

Depuis quelques années, les emplois de la cire d'abeille se sont étendus, et, comme cette marchandise est d'un prix élevé, elle est souvent fraudée avec des paraffines, des cérésines, des cires de lignite, de la résine, de la cire de Carnauba ; de pareils mélanges, colorés et aromatisés, donnent à s'y méprendre l'aspect de la cire vierge.

La méthode des indices, généralement employée pour son analyse, laisse parfois l'opérateur dans le doute ; les chiffres qu'elle donne, se rapportant à l'ensemble du produit, ne permettent pas toujours de déceler une falsification habilement faite, ou peuvent induire en erreur sur la nature ou l'importance de la falsification.

Il devient donc nécessaire de doser séparément les divers éléments d'un pareil produit et de vérifier leur pureté ou du moins leur identité par des indices appropriés.

En 1890, MM. Buisine ont appliqué d'une façon fort élégante à l'analyse des cires la réaction classique de Dumas et Stas.

Ils oxydent les alcools supérieurs au moyen de la chaux potassée et recueillent l'hydrogène dégagé. Négligeant les réactions secondaires, ils attribuent tout cet hydrogène à l'action de la potasse sur les alcools. Ils ramènent le volume de gaz à 0° et à la pression de 0m.760 millim. et en évaluent le poids pour 1 gr. de cire. Ils en tirent le nombre correspondant d'alcool mélicissique pour 100 gr. et trouvent ainsi que la cire pure renferme de 52 à 56,5 p. 100 d'alcool mélicissique.

Or, si l'on prend également les chiffres qu'ils donnent pour l'acide cérotique, calculés sur l'indice d'acidité : 13,50 à 15,10, ceux de l'acide palmitique, d'après l'indice d'éther : 32,39 à 36,67, et ceux enfin de l'acide oléique dérivés de l'indice d'iode : 9 à 12, on trouve, en faisant le total, un poids de 106,89 à 118,67 p. 100 de cire. En retranchant une moyenne de 2 gr. pour l'eau fixée par saponification, les chiffres trouvés sont encore trop élevés, et l'on se demande ce que sont devenus les 12,5 à 14 p. 100 d'hydrocarbures que ces opérateurs ont isolés de la cire.

Ainsi donc, d'après leurs calculs, en additionnant tous les éléments, on trouve 117 à 131 gr. p. 100 gr. de cire. Ceci dépasse un peu les limites d'une approximation, et le poids d'alcool mélicissique, calculé d'après le volume d'hydrogène dégagé, est certainement exagéré.

On ne peut donc évaluer de cette façon les alcools supérieurs, mais la méthode de MM. Buisine n'en reste pas moins fort intéressante. Elle constitue un nouvel indice à ajouter à ceux déjà connus et permet un dosage assez précis des hydrocarbures en présence.

D'autres auteurs ont donné des méthodes de séparation ou d'évaluation des alcools, des hydrocarbures, etc., mais ces méthodes sont complexes et peu précises.

C'est ainsi que Benedikt saponifie la cire par la potasse alcoolique, décompose le savon par HCl et obtient mélangés les acides gras et les alcools de la cire. Il traite ce mélange par l'anhydride acétique dans un appareil à reflux, puis lave le produit de la réaction et en prend, d'une part l'acidité, de l'autre l'indice de saponification. La différence lui permet d'évaluer l'acide acétique fixé sur les alcools et d'en déduire le pourcentage en alcool mélicissique. Cette méthode est évidemment défectueuse, et nous ne nous y arrêterons pas.

De même pour le dosage de la paraffine. Landolt préconise l'emploi de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  fumant. Ce procédé a été modifié par divers auteurs, mais n'a pas donné de résultats acceptables. Horn, après saponification, sépare le mélange d'alcools et d'hydrocarbures et se débarrasse des premiers par un chauffage du mélange en présence d'un excès d'anhydride acétique où les acétates deviendraient solubles.

F. Jean a fait justice de ce procédé, qui ne lui a pas donné de résultats, et en a modifié la technique, qu'il a rendue fort délicate dans son application.

La méthode que nous avons imaginée repose, d'une part, sur l'emploi d'un appareil nouveau d'une grande simplicité, de l'autre sur la mise en pratique d'une réaction qui n'a pas encore été indiquée.

L'appareil nous sert à saponifier la cire au moyen d'une solution alcoolique de potasse additionnée de benzine et, l'opération terminée, après addition d'eau, à séparer facilement le savon de l'insaponifiable.

La réaction nouvelle (emploi d'un mélange d' $\text{HCl}$  fumant et d'alcool amylique) nous permet d'isoler en nature les deux éléments de cet insaponifiable, les alcools et les hydrocarbures.

Nous avons imaginé l'appareil en question (1), il y a une dizaine d'années, pour l'analyse des crèmes, et nous avons reconnu qu'il s'adaptait à l'analyse des cires, des résines et de certains mélanges industriels.



Il se compose essentiellement d'un ballon à fond plat de 400 cc., dont le col, au lieu d'être central, est tangentiel. Ce

(1) Construit par M. Thurneysen, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris, VI<sup>e</sup>.

col, très court, est rodé et fermé par un bouchon à l'émeri. Perpendiculairement au plan tangentiel du col, mais sur l'extrémité opposée du diamètre du ballon, se trouve un robinet d'écoulement identique à celui d'une boule à décantation ordinaire. L'appareil se complète d'un entonnoir indépendant à col rodé, s'adaptant exactement à la tubulure du ballon et permettant l'introduction des substances pâteuses qui gagnent le fond du vase sans souiller les parois et le col.

Si l'on veut en évaluer le poids, l'appareil étant taré sur une balance, il suffit, après avoir fermé le robinet, d'enlever l'entonnoir, de le remplacer par le bouchon rodé et de rétablir l'équilibre. On fait ainsi la pesée sans hâte en évitant l'évaporation de l'eau, évaporation toujours rapide pour les substances pâteuses. Cet appareil, que nous désignerons sous le nom de *boule à décantation chaude*, se prête très bien à la prise de l'indice de saponification des matières grasses. On le chauffe facilement en le faisant reposer sur une plaque d'amiante, et, pour éviter l'évaporation de l'alcool, il suffit de remplacer le bouchon par un réfrigérant à reflux ou plus simplement par un tube à grand développement contourné en spirale.

Pour séparer, au moyen de cet appareil, les acides d'avec les alcools et les hydrocarbures, il suffit de peser 10 gr. de cire, qu'on introduit par fragments dans l'appareil; on y verse 25 cc. de potasse alcoolique (alcool absolu 1.000 cc., potasse 45 gr.) et 50 cc. de benzène cristallisable; on chauffe à l'ébullition pendant 20 minutes; en opérant ainsi, la saponification se fait rapidement, et l'on obtient un liquide parfaitement homogène; on souève alors le réfrigérant et l'on verse 50 cc. d'eau chaude, puis, continuant à chauffer, on maintient encore l'ébullition pendant 10 minutes; on retire le feu; l'ébullition s'apaise, et le liquide se sépare en deux couches: une couche inférieure légèrement trouble, solution alcoolique de savon, et une couche supérieure, limpide, transparente, jaunâtre, solution benzénique des alcools et des hydrocarbures.

On enlève le réfrigérant et l'on porte l'appareil sur un support en plaçant le robinet en bas; lorsque la séparation des deux couches est nette, on ouvre le robinet, et on laisse écouler dans un ballon la couche inférieure bouillante; on ferme le robinet, on rajoute 50 cc. d'eau chaude et l'on fait bouillir pendant 10 minutes au réfrigérant ascendant, afin de laver la couche benzénique; on retire le feu et l'on répète l'opération précédente; on évacue la couche aqueuse dans le ballon où se trouve déjà la solution savonneuse, et on laisse s'écouler la solution benzé-

nique dans une capsule de porcelaine à fond plat et à bec ; finalement, on lave l'appareil avec un peu de benzène bouillant, qu'on ajoute dans la capsule ; on met de côté le ballon contenant la solution de savon, et l'on porte la capsule au bain-marie pour chasser le solvant. Il reste dans la capsule le mélange d'alcools et d'hydrocarbures, qu'il s'agit de séparer et de doser.

Pour effectuer cette séparation, nous nous servons d'un mélange à volumes égaux d'alcool amylique et d'HCl fumant ; ce mélange dissout à chaud les alcools supérieurs tels que l'alcool myricique. La solution est complète et il ne se produit aucune séparation. Celle-ci n'interviendrait qu'après plusieurs heures d'ébullition par suite d'une éthérification de l'alcool.

Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse blanche, bouillie cristalline d'alcool myricique sans cohésion.

On peut en isoler très facilement cet alcool à l'état pulvérulent. Il suffit de jeter la bouillie sur un filtre ; lorsqu'elle s'est bien égouttée, on lave deux fois avec HCl concentré, puis à l'eau froide, et l'on sèche dans le vide au-dessus de  $\text{SO}^{\text{II}}_2$ .

Au contraire, un hydrocarbure tel que la paraffine n'est pas soluble dans ce mélange et remonte à la surface sans amener de séparation entre l'alcool amylique et l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, il se solidifie sous forme de loupe et s'enlève facilement.

Pour contrôler ce fait, nous avons fait l'expérience suivante : 1gr.696 de paraffine ont été dissous dans 20cc. d'alcool amylique ; on a ajouté 40cc. d'HCl fumant et l'on a chauffé à l'ébullition, qui a été maintenue pendant 5 minutes ; on a retiré du feu ; la paraffine a formé à la surface une couche huileuse qui n'a pas tardé à se prendre en masse : le liquide sous-jacent a bruni et était légèrement trouble ; on a retiré le gâteau de paraffine ; on l'a séché ; on l'a fait fondre et pesé ; on a trouvé un poids de 1gr.663. Les 60cc. du mélange amylo-chlorhydrique ont donc retenu en solution ou plutôt en suspension 0gr.033 de paraffine.

Pour séparer les alcools et les hydrocarbures de la cire, on opère de la manière suivante : on prend la capsule renfermant le mélange, et l'on y verse en plusieurs fractions 100cc. d'alcool amylique ; on chauffe la capsule après addition de chaque fraction, et, avant d'introduire la fraction suivante, on évacue la solution précédente dans un gobelet de Bohême, de forme haute, de 300cc. ; on répète trois ou quatre fois cette opération pour obtenir un lavage parfait de la capsule.

La dernière fraction d'alcool amylique est mise à part dans un tube à essai.

On verse alors dans le vase de Bohême 100 cc. d'HCl fumant, en mélangeant avec un agitateur, puis on porte sur la plaque chauffante d'amiante en agitant lentement, mais continuellement, afin d'éviter les soubresauts qui se produiraient au début de la fusion et qui pourraient projeter une partie de la masse hors du vase.

Lorsque le mélange est devenu complètement fluide, on porte à l'ébullition le restant de l'alcool amylique contenu dans le tube à essai ; on soulève l'agitateur hors du vase et on le lave en faisant couler tout du long l'alcool amylique bouillant ; on élève alors la température du gobelet ; le liquide ne tarde pas à entrer en ébullition, et celle-ci se fait lentement sans soubresauts ; au bout de quelques minutes, on retire le feu et on laisse le vase sur la plaque chauffante où il se refroidit lentement.

Si la cire est pure, on aperçoit à la surface une mince couche de liquide beaucoup plus transparente. Tout se prend en masse par le refroidissement, et la bouillie cristalline, sans cohésion, est surmontée d'un gâteau d'hydrocarbures qu'on sépare facilement.

Ce gâteau est très mince dans le cas d'une cire pure et se fendille par le retrait de la masse sous-jacente ; on le retire avec une spatule de platine. Comme il se pourrait que, dans cet enlèvement, une fraction très minime des alcools eût été entraînée, on redissout le gâteau dans un mélange de 25 cc. d'alcool amylique et 25 cc. d'HCl fumant, en procédant comme précédemment, mais en opérant dans un petit gobelet pour diminuer le diamètre du gâteau d'hydrocarbures.

Finalement, on enlève ce dernier ; on le sèche entre des doubles de papier filtré, et on le porte au bain-marie dans une petite capsule en porcelaine tarée pour le fondre et se débarrasser de toute odeur amylique ; on laisse refroidir la capsule à l'exsiccateur et l'on pèse ; on en déduit le poids d'hydrocarbures pour 100 gr.

On dose, d'autre part, d'une façon très simple les alcools contenus dans la bouillie cristalline.

On fait tomber celle-ci dans une grande capsule en porcelaine ; on lave les gobelets avec de l'eau chaude, puis avec un peu de benzine bouillante ; on ajoute un excès d'eau dans la capsule, et l'on porte sur la plaque chauffante jusqu'à transparence de la masse ; on laisse refroidir ; la solution amylique des alcools se

prend en masse, et l'on évacue le liquide sous-jacent, solution aqueuse d'HCl ; on porte la capsule au bain-marie pour se débarasser de l'alcool amylique, et l'on dissout finalement l'alcool myricique restant dans le benzène ; on fait tomber cette solution dans un vase à extrait taré ; on lave la capsule avec le benzène, qu'on ajoute au précédent ; on porte le vase à extrait au bain-marie pour évaporer le solvant, et l'on pèse enfin après refroidissement.

On obtient ainsi deux des éléments de la cire, les alcools et les hydrocarbures ; restent les acides saturés et non saturés. On les sépare de la façon suivante : on prend le ballon où se trouve la solution alcoolique diluée de savon, qui est prise en masse ; on la réchauffe jusqu'à fluidité parfaite ; on y laisse tomber quelques gouttes de phénolphtaléine, et l'on revient à la neutralité au moyen de l'acide acétique dilué ; on y verse 10 gr. d'acétate de plomb cristallisé, et l'on porte à l'ébullition pendant 20 minutes sur la plaque chauffante, après avoir surmonté le ballon d'un réfrigérant ascendant.

Lorsqu'on laisse tomber le sel de plomb dans la solution de savon, il se forme d'abord un précipité blanchâtre ; ce précipité brunit progressivement pour devenir d'un noir d'encre après un certain temps d'ébullition. Du sulfure de plomb a pris naissance, et cette formation semble liée à la présence du thiophène, impureté fréquente du benzène cristallisable employé lors de la saponification. On retire alors le ballon du feu, et on le laisse refroidir ; le savon de plomb s'est attaché en majeure partie au fond du vase ; on décante la partie aqueuse sur un petit filtre qu'on fait ensuite tomber dans le ballon ; finalement, on ajoute 150 cc. à 200 cc. de benzène, et l'on chauffe pendant une demi-heure au réfrigérant ascendant sur la plaque chauffante.

Les sels de plomb se dissolvent ; on retire du feu, et l'on abandonne au repos pendant toute une nuit. Les sels de plomb des acides saturés se précipitent, tandis que l'oléate de plomb demeure en solution ; on filtre pour recueillir le précipité ; on lave au benzène et on laisse le filtre se ressuyer de lui-même et abandonner par évaporation le benzène qu'il retient ; on fait alors tomber les sels de plomb dans une fiole conique à large ouverture ; on ajoute 50 cc. d'acide acétique cristallisable, et l'on chauffe à l'ébullition pour tout dissoudre et décomposer ; on ajoute 100 cc. de benzène, et l'on continue l'ébullition pendant quelques minutes, puis on jette le tout sur un petit filtre placé au-dessus d'une boule à décantation d'un demi-litre ; finalement, on lave la fiole et le filtre avec du benzène bouillant. Le filtre

	Cire d'abeilles des montagnes de l'Isère		Cire d'abeille de Seine et-Oise		Cire de Carnauba	
	p. 100	Indices	p. 100	Indices	p. 100	Indices
Densité à 45°		0,963		0,951		0,978
Indice d'acidité.		49,9		49,0		7,8
Indice de saponification		98,6		92,0		87,0
Indice d'éther		78,7		73,0		79,2
Rapport des acides libres aux acides combinés.		3,95		3,84		40,1
Indice d'iode		9,0		9,7		9,9
Acides saturés totaux pour 100 gr. de cire	41,34		35,70		47,10	
Point de fusion de ces acides (tube capillaire)		64°		64°		75°
Indice de neutralisation des acides saturés totaux		455,6		181,3		78,5
Acides non saturés exprimés en acide oléique pour 100 gr. de cire.	8,40		8,52			
Alcools pour 100 gr. de cire.	59,21		39,60		49,22	
Point de fusion de ces alcools (tube capillaire)		77°		80°		81°
<i>Ethérisation de ces alcools :</i>						
Rapport des alcools aux acétates produits		1,082		1,087		1,089
Point de fusion des acétates.		57°		54°		69°
Indice d'acétyle.		122,2		127,6		122,0
Hydrocarbures pour 100 gr. de cire	10,44		13,03		Néant.	
Point de fusion de ces hydrocarbures.		13,8		15,6		
Indice d'iode	—		96,85		96,32	
	99,39					

retient le sulfure de plomb ; on remplit d'eau chaude la boule à décantation, et l'on agite pour séparer le benzène de l'acide acétique et de l'acétate de plomb soluble dans l'eau. Dans le cas de la cire de Carnauba, il est prudent d'ajouter à cette eau un peu d'HCl ; on la décante une première fois ; on ajoute de nouveau de l'eau bouillante ; on agite ; on laisse le benzène se rassembler, et, après avoir évacué la couche aqueuse, on recueille la solution benzénique dans un vase taré, qu'on porte au bain-marie et qu'on pèse après évaporation du solvant ; on obtient ainsi le poids des acides saturés.

Quant aux acides non saturés, on les évalue approximativement de la façon suivante : on prend l'indice d'iode de la cire en nature, ainsi que celui des hydrocarbures séparés. Connaissant le poids de ces derniers, il est facile de déduire la quantité d'iode revenant aux acides non saturés pour 100 gr. de cire ; on calcule le poids d'acide oléique correspondant en multipliant le dernier chiffre d'iode par le coefficient 4,41.

Nous donnons ci-contre les résultats de l'analyse de trois échantillons de cire analysés suivant cette méthode ; deux échantillons de cire d'abeille authentique, l'une de Seine-et-Oise, l'autre des montagnes de l'Isère, et un échantillon de cire de Carnauba.

La méthode suivie nous permet donc de séparer de façon avantageuse les quatre catégories de corps entrant dans la composition d'une cire : acides saturés, acides non saturés, alcools, hydrocarbures.

Dans le cas d'une addition de paraffine ou de cérésine, on a la possibilité de séparer ces corps sans altération au moyen d'une manipulation fort simple, et de faire sur eux toutes les constatations désirables (point de fusion, solubilité dans l'éther, indice d'iode). Afin d'évaluer le poids de ces hydrocarbures étrangers, il faut tenir compte de la quantité de cire en présence, calculée sur l'indice d'éther, et retrancher la quantité d'hydrocarbures qui lui est afférente.

Enfin, la cire de Carnauba, analysée de cette façon, se différencie très facilement par les indices et les constatations se rapportant aux acides séparés : aspect résinoïde, odeur aromatique caractéristique, piquante, vanillée, lorsqu'on les chauffe sur la lame de platine, point de fusion élevé et surtout indice de neutralisation extrêmement faible indiquant la présence d'un acide condensé possédant peut-être une double liaison (4).

(4) Travail fait au Laboratoire municipal de Paris.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Sur le manganèse normal du sang.** — MM. G. BERTRAND et MEDIGRECEANU (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 9 avril 1912). — Certains expérimentateurs ont affirmé l'existence du manganèse dans le sang ; d'autres l'ont niée ; ceux qui en ont trouvé ont annoncé que la proportion contenue dans le sang variait de 10 à 20 centigr. par litre de sang ; Riche a admis que le sang de l'homme et des animaux n'en renfermait pas plus de 1/2 à 2 milligr. par litre.

MM. G. Bertrand et son collaborateur ont constaté que la quantité relative de manganèse trouvée dans un même sang varie en raison inverse du volume de liquide sur lequel on opère. Leurs expériences ont porté sur neuf espèces de sang, qu'ils ont traité de la manière suivante : après avoir recueilli le sang au sortir de la veine, dans un flacon bien nettoyé, ils l'ont évaporé à siccité, puis calciné dans une capsule de platine à la température la plus basse possible d'un four à moufle ; les cendres ont été sulfatées et calcinées de nouveau, pour détruire les dernières traces de charbon ; on les a ensuite reprises par HCl, afin de dissoudre le sesquioxyde de manganèse ; enfin, on a évaporé avec un peu de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  jusqu'à formation de fumée blanche, afin de chasser HCl ; on a dissous le résidu dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  au quart, puis on a additionné la liqueur de phosphate dipotassique, et l'on a soumis à l'oxydation par le persulfate de potassium en présence du nitrate d'argent comme catalyseur. En opérant de manière que la solution des cendres d'environ 100 gr. de sang occupe un volume de 10 cc. au moment de l'oxydation, le manganèse se transforme en acide permanganique, qu'on peut doser colorimétriquement à partir de 2 millièmes de milligr.

Lorsque la solution est notablement plus concentrée, la réaction est moins sensible ; cela est vrai aussi lorsqu'on produit l'oxydation par le courant électrique, suivant les indications de Riche.

Voici les résultats obtenus par les auteurs en opérant sur des sangs entiers, globules et plasma réunis :

En opérant sur 30 gr. de sang de l'homme, ils n'ont pas trouvé de manganèse ; en opérant sur 75 gr., ils en ont trouvé moins de 0milligr.02 par litre de sang ; en opérant sur 100 gr., ils ont trouvé 0milligr.02 par litre.

MM. Bertrand et Medigreceanu ont analysé du sang d'autres animaux ; celui du mouton est le plus riche en manganèse, il en contient 0milligr.06 par litre ; celui du cheval, 0milligr.02 ; dans celui du porc, en opérant sur 100 gr., ils ont trouvé également

0milligr.02 de manganèse; ils n'en ont pas trouvé dans le sang de bœuf, de lapin, de phoque, de poule ou de canard.

Afin de savoir comment le manganèse est réparti dans le sang des animaux, lorsque ce sang en contient, MM. Bertrand et Médigreceanu ont centrifugé du sang de mouton, et ils ont analysé séparément le plasma et les globules, ceux-ci après quatre lavages à l'aide d'une solution de chlorure de sodium à 9 gr. par litre. Ils ont constaté que le plasma contenait près de trois fois autant de manganèse que les globules.

Enfin, ils ont recherché le manganèse dans l'hémoglobine du sang de cheval, purifiée par quatre cristallisations, et ils n'en ont pas trouvé.

En résumé, s'il est possible de trouver du manganèse dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs, c'est en proportions plus faibles que ne le prétendent certains expérimentateurs.

---

### **Présence et répartition du manganèse dans les organes des animaux.** — MM. G. BERTRAND et MEDITGRECEANU

(*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 28 mai 1912). — Après avoir terminé leurs expériences sur la présence du manganèse dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs (voir l'article précédent), MM. G. Bertrand et Médigreceanu ont recherché, par la même méthode et avec les mêmes précautions, si le manganèse constitue un élément normal de l'organisme chez différents animaux appartenant aux mammifères, aux oiseaux et aux poissons, et leurs recherches ont porté sur les différents organes de ces animaux.

Voici les principaux résultats de ces expériences :

1° A l'exception du blanc de l'œuf des oiseaux, tous les organes des animaux examinés contiennent du manganèse à la dose de quelques centièmes ou dixièmes de milligramme pour 100 gr. d'organe frais ;

2° Pour un même organe appartenant à une même espèce d'animal, les teneurs en manganèse ne varient pas dans une grande proportion d'un individu à un autre; ainsi, chez le lapin, on a trouvé, dans 100 gr. de foie frais pris sur 3 lapins, les quantités suivantes : 0milligr.35, 0milligr.268, 0milligr.237 ; pour 100 gr. de rein : 0milligr.101, 0milligr.090 et 0milligr.087 ; pour 100 gr. d'intestin : 0milligr.033, 0milligr.030 et 0milligr.050 ; pour 100 gr. de muscles frais, la dose a été inférieure à 0milligr.005.

En envisageant les espèces différentes d'une même classe (mammifères, oiseaux et poissons, MM. Bertrand et Médigreceanu ont constaté des teneurs en manganèse remarquablement voisines, mais ces teneurs variaient d'une classe à l'autre, ainsi que le prouve le tableau suivant :

	Foie	Rein	Poumon	Jaune d'œuf
Chien . . .	0milligr.306	0milligr.406	0milligr.010	»
Bœuf . . .	0 — 298	0 — 084	»	»
Veau . . .	0 — 290	0 — 063	0 — 011	»
Porc . . .	0 — 263	0 — 128	0 — 023	»
Cheval . . .	0 — 280	0 — 077	0 — 006	»
Lapin . . .	0 — 283	0 — 093	0 — 010	»
Poule . . .	0 — 416	0 — 217	»	0milligr.063
Canard . . .	0 — 380	0 — 230	»	0 — 054
Baudroie . . .	0 — 040	»	»	»
Squale . . .	0 — 089	»	»	»

3<sup>o</sup> Parmi les organes ou tissus dont l'importance fonctionnelle est principale, MM. Bertrand et Medigreceanu ont trouvé la plus forte teneur en manganèse dans l'utérus des oiseaux (de 0milligr.786 à 2milligr.201 p.100gr. ; viennent ensuite le foie (de 0milligr.265 à 0milligr.416), puis les reins (de 0milligr.063 à 0milligr.238). Chez les oiseaux, les organes sont plus riches en manganèse que chez les mammifères. Les teneurs les plus faibles se trouvent dans le tissu musculaire (de 0milligr.005 à 0milligr.018), dans le tissu nerveux (de 0milligr.009 à 0milligr.036) et dans les poumons (de 0milligr.006 à 0 milligr.023) La substance grise du cerveau du bœuf est plus riche (0milligr.022) que la blanche (0milligr.005). Les poils, les plumes et les ongles se font remarquer par une teneur relativement élevée de manganèse ; le cœur et le muscle de la langue sont plus riches que les muscles du tronc et des membres.

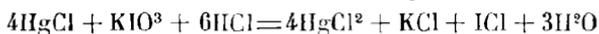
Le lait est très pauvre en manganèse, bien qu'étant un peu plus riche que le sang. Le blanc de l'œuf de la poule et de la canne renferment si peu de manganèse que ce métal n'a pu être mis en évidence ; c'est dans le jaune que se trouve accumulée la provision de manganèse destinée à assurer le premier stade du développement de l'oiseau.

La généralité des physiologistes ont admis et tendent encore à admettre que les traces de manganèse rencontrées par certains observateurs dans les organes des animaux ne s'y trouvent qu'accidentellement et sont sans conséquence physiologique. Il semble, au contraire, que l'existence constante et la répartition du manganèse dans les organes soient plutôt de nature à faire attribuer à ce métal une place importante à côté des autres éléments catalytiques de la matière vivante.

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Dosage volumétrique du mercure.** — M. G. S. JAMIESON (*Amer. Journ. of Science*, 1912, p. 349, d'après *Journ. of*

*Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 411). — Le mercure, sous forme de chlorure mercurieux, peut être titré avec l'iodate de potassium, en présence de 15 à 20 p. 100 d'HCl libre, en employant le chloroforme comme indicateur, suivant la méthode de S. W. Andrews. Le titrage a lieu dans un flacon fermé, en présence de 20 cc. d'eau, 30 cc. d'HCl et 6 cc. de chloroforme; la solution d'iodate titrée est ajoutée, en agitant jusqu'à ce que la coloration du chloroforme disparaisse. La réaction a lieu suivant l'équation suivante :



La présence de matières organiques, comme par exemple dans les préparations pharmaceutiques, ne gêne pas le titrage.

P. T.

**Essai de la poudre de zinc.** — M. W. J. LCHARWOOD (*Journ. Chem. Mét. and Min. Soc. South. Africa*, 1912, p. 332, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 437). — Dans l'essai de la poudre de zinc utilisée pour la précipitation de l'or, il est généralement admis qu'environ 95 p. 100 doivent passer au tamis de 200 mailles et que rien ne doit rester au tamis de 60 mailles.

La présence de 2 à 3 p. 100 de plomb est un avantage.

Les analyses d'échantillons types présentent des teneurs en zinc métallique variant de 30 à 92 p. 100 et des proportions d'oxyde de zinc allant de traces à plus de 50 p. 100.

Le dosage du plomb se fait sur 10 gr. de poudre par la méthode au molybdate.

Le dosage de l'oxyde de zinc est basé sur la solubilité de l'oxyde de zinc dans le chlorure d'ammonium et  $\text{AzH}_3$ .

On prépare une solution contenant 70 gr. de chlorure d'ammonium et 150 cc. d' $\text{AzH}_3$  (D = 0,90) pour 250 cc. d'eau.

1 gr. de poudre est agité, exactement pendant 5 minutes, avec 25 cc. de la solution, puis filtré et rapidement lavé; le filtratum et les eaux de lavage sont légèrement acidulés par HCl, et le zinc est titré au ferrocyanure de potassium.

**Dosage du zinc total.** — On dissout 1 gr. dans HCl, et l'on titre au ferrocyanure de potassium.

**Estimation du zinc métal.** — Soit par différence entre le zinc total et le zinc sous forme d'oxyde.

Soit par détermination directe, par réduction de l'acide chromique par la poudre de zinc, ou d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium et détermination de la quantité réduite par titrage ultérieur.

**Pouvoir précipitant.** — Pour le déterminer, on agite 0 gr. 5 de poudre de zinc avec un excès de solution de cyanure d'argent; on filtre et l'on coupelle le résidu; le pouvoir précipitant est calculé en prenant comme base le déplacement complet du zinc par l'argent considéré comme égalant 100. L'efficacité de la poudre

de zinc comme agent précipitant est principalement due à son état de division, c'est-à-dire à la plus grande surface de précipitation qu'elle offre.

P. T.

**Analyse des alliages de platine.** — M. ARNOLD (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 550). — L'analyse des alliages de platine, cuivre, argent, nickel et fer, par les méthodes connues, est très longue. L'auteur recommande le dosage du platine par séparation à l'état de chloroplatinate et du fer par l'extraction éthérée du chlorure. 1 gr. de l'alliage est dissous à une douce chaleur dans l'eau régale; la solution est évaporée à siccité et reprise ensuite trois fois par HCl; on ajoute au dernier résidu 10 cc. d'HCl, puis 1 gr. d'hydroxyde de potassium dissous dans un peu d'eau; on évapore à siccité au bain-marie bouillant, et l'on divise ensuite le mélange salin avec un agitateur ou une spatule de platine; on ajoute 50 cc. d'alcool méthylique ou éthylique; on agite convenablement, et l'on décante sur un petit filtre, puis on lave tant que le filtratum est coloré, soit 4 à 5 fois. Le filtre, qui ne doit contenir que très peu de sel platinique, est aussi lavé à l'alcool pendant qu'on dessèche le chloroplatinate au bain-marie. Le filtre est calciné prudemment dans un creuset couvert, et, lorsqu'il ne s'échappe plus de vapeurs, on chauffe au rouge à l'air libre; on ajoute alors le sel de platine, qui contient du chlorure de potassium en excès, et l'on chauffe d'abord faiblement, puis peu à peu plus fort, jusqu'à fusion de ce chlorure. Même en calcinant fortement, il n'y a pas réduction complète du chloroplatinate en platine et chlorure de potassium; on passe le contenu du creuset dans un petit becher, et l'on chauffe d'abord avec  $AzO^3H$  dilué, puis avec de l'ammoniacque, au bain-marie. De cette façon, on dissout d'abord le chlorure de potassium, puis l'argent, qui est entraîné avec le platine dans la séparation alcoolique. Le platine est filtré, lavé à l'eau chaude, d'abord légèrement ammoniacale. Il convient de traiter le platine dans un creuset de même métal par l'acide fluorhydrique, car il entraîne facilement de la silice enlevée aux vases pendant les traitements précédents.

La séparation du platine à l'état de sel ammoniacal n'est pas applicable en raison de la solubilité appréciable de ce sel dans l'alcool.

Dans le filtratum du platine, on précipite l'argent de préférence par  $H^2S$  et non par HCl, parce que le chlorure d'argent est un peu soluble en présence de l'excès de chlorure de potassium.

La solution alcoolique des chlorures est évaporée au bain de vapeur, reprise par HCl et évaporé à nouveau. Pour séparer le fer du nickel par le procédé Rothe, on ajoute 5 à 10 cc. d'HCl au 1/10, et l'on fait passer la solution dans le ballon supérieur d'un entonnoir à séparation de Rothe; on ajoute 5 cc. d'HCl éthéré ( $D = 1,19$ ) préparé en saturant d'éther HCl concentré;

on remplit presque entièrement avec de l'éther, et l'on agite. La couche aqueuse inférieure est coulée dans le second ballon rempli d'éther au 2/3 ; on ajoute dans le premier 10 cc. d'HCl étheré (D = 1,10) et l'on agite à nouveau ; la solution de nickel, débarrassée du fer, est recueillie dans une capsule en porcelaine, et l'on agite l'extrait étheré 4 à 5 fois avec HCl étheré, opération dans laquelle on peut employer pour le second ballon la couche chlorhydrique qui s'est séparée dans le premier. Ce procédé permet de séparer intégralement le fer du cuivre et du nickel beaucoup plus rapidement que par toute autre méthode. Le fer est enlevé de l'éther par agitation avec de l'eau, pour être dosé par pesée ou par titrage.

La solution des chlorures de nickel et de cuivre est débarrassée de l'éther, puis évaporée avec 1/2 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré ; on reprend par l'eau aiguisée de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ; on rend ammoniacal, ce qui précipite les traces de fer qui peuvent éventuellement rester, et l'on filtre ; on ajoute de nouveau assez de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour avoir une solution à 5 p. 100 d'acide libre, et l'on sépare le cuivre par  $\text{H}^2\text{S}$  ou, s'il y en a plus de 0 gr. 01, par électrolyse ; le nickel entraîné dans la précipitation du cuivre est dosé par la diméthylglyoxime. Il peut rester des traces de platine qui précipitent avec le cuivre, mais pas plus de 0 milligr. 5.

On précipite le nickel dans la solution débarrassée du cuivre par électrolyse en présence de sulfate d'ammoniaque.

E. S.

---

**Essai de l'émail contenant de l'antimoine.** — M. R. RICKMANN (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1912, p. 1518). — Pour la préparation de l'émail blanc, on a employé récemment des combinaisons antimoniées, en particulier le métaantimoniate de sodium, introduit dans la technique sous le nom de *Leukonine* et l'oxyde d'antimoine. Des recherches approfondies et des observations prolongées ont montré l'innocuité complète des antimoniates, ce qui est en opposition avec les propriétés nocives des sels d'antimoine ; il ne suffit donc plus, dans l'essai d'un émail, de rechercher si l'antimoine y existe ou non, mais bien d'établir à quel état il s'y trouve.

Pour cela, l'émail est détaché de son support et soigneusement débarrassé du fer ; on le fait bouillir pendant une demi-heure dans l'acide acétique à 4 p. 100 ou l'acide tartrique à 2 p. 100 ; la solution obtenue est filtrée, et le filtratum est divisé en deux parties, dont l'une est traitée par l'hydrogène sulfuré pour constater s'il est passé de l'antimoine en solution. Dans l'affirmative, l'autre partie de la solution est, après refroidissement, additionnée d'une solution de permanganate de potassium. S'il se forme immédiatement une coloration rose, il n'y a pas d'oxyde d'antimoine, mais seulement de l'antimoniate non nocif.

L'auteur a établi que, si l'on emploie de l'oxyde d'antimoine pour colorer l'émail en blanc, une grande partie de celui-ci est dissoute à l'état de sels d'antimoine par ébullition avec l'acide acétique et les acides des fruits. Pour le dosage de l'oxyde d'antimoine dissous, on emploie une liqueur de permanganate de titre connu, ajoutée à la solution après complet refroidissement. Par contre, si l'on a employé le métaantimoniate de sodium, celui-ci n'est pas décomposé par les acides organiques, mais passe en solution à l'état de métaantimoniate si l'émail est attaqué.

E. S.

---

**Recherche et dosage du chrome.** — M. D. MENE-  
GHINI (*Gazz. chimica Italiana*, 1912, p. 134). — Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de chrome avec de l'oxyde d'argent et un alcali caustique, il se produit un chromate alcalin ; cette réaction se produit lorsqu'un sel chromique est précipité avec un alcali caustique en présence d'un sel d'argent, le sous-oxyde noir d'argent  $Ag^I O$  étant précipité.

Pour rechercher le chrome par cette réaction, une petite portion du précipité obtenu à la manière ordinaire par le chlorure d'ammonium et  $AzH^3$  est dissous dans  $AzO^3H$ , traité par quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent, puis additionné d'un léger excès d'hydrate alcalin. Si le chrome est présent, il se forme un précipité noir, dense, de sous-oxyde d'argent et la solution prend la coloration jaune caractéristique des chromates.

Pour doser le chrome, on peut opérer comme pour l'alun de chrome : 10 cc. d'une solution d'alun de chrome sont traités par 5 cc. d'une solution à 10 p. 100 de nitrate d'argent, et 8 à 10 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'alcali caustique.

Après séparation du sous-oxyde d'argent, la solution est acidifiée par  $HCl$ , traitée par 1 à 2 gr. d'iodure de potassium et 10 à 15 cc. d' $HCl$  au  $1/5$  ; après un certain temps de repos, la solution est diluée à 500 cc., et l'iode libéré est titré par l'hyposulfite de soude. Le fer n'exerce aucune influence sur la réaction.

P. T.

---

**Dosage rapide du carbone dans le ferro-chrome.** — MM. F. GERCKE et N. PATZUKOFF (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1452, d'après *Stahl u. Eisen*, 1912, p. 439). — 0 gr. 2 de ferro-chrome finement pulvérisé sont mélangés avec 2 gr. de peroxyde de sodium dans un creuset de porcelaine de 20 cc. ; ce creuset fermé est placé dans un autre plus grand en fer ou en nickel, qu'on place sur un carton d'amiante troué, pour préserver le produit du contact de la flamme du gaz. Le grand creuset fermé est chauffé pendant 10 minutes au rouge sombre ; on laisse refroidir dans l'exsiccateur ; on place le creuset et son contenu dans une fiole spéciale, dans laquelle le peroxyde est

décomposé par ébullition avec de l'eau distillée bien bouillie ; puis, par addition de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dilué de son volume d'eau, on met en liberté l'acide carbonique, qu'on dose à la façon ordinaire. De ce dosage on retranche la valeur obtenue sur un essai à blanc du peroxyde, et l'on calcule le reste en carbone. Les résultats concordent entre eux et avec ceux de la combustion dans le courant d'oxygène avec l'oxyde de bismuth. La combustion directe dans le courant d'oxygène donne des résultats variables et beaucoup trop faibles. Le procédé au chlore de Wöhler donne des résultats constants, mais trop faibles. Le dosage par le nouveau procédé exige 2 h. à 2 h. 1/2.

E. S.

---

**Dosage du plomb, du nickel et du zinc sous forme d'oxalates.** — M. H. L. WARD (*Amer Journ. of Science*, 1912, p. 334, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, p. 411). — Le plomb peut être dosé sous forme d'oxalate, par addition d'oxalate d'ammonium ou d'acide oxalique en présence d'un grand excès (moitié du volume total) d'acide acétique ; on titre ensuite le précipité à l'aide du permanganate de potassium.

Le nickel et le zinc sont précipités par l'acide oxalique en solution aqueuse, puis on ajoute l'acide acétique.

Avec le nickel il peut se produire quelques erreurs, à cause de l'entraînement du précipitant et de la difficulté d'observer le point final, étant donnée la couleur de la solution.

P. T.

---

**Dosage électrolytique du plomb dans les alliages.** — M. B. VOICIECHOWSKI (*Met. and. chem. Eng.*, 1912, p. 108, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 235). — La méthode suivante a permis d'obtenir de bons dépôts de bioxyde de plomb sur des anodes cylindriques, en toile métallique, avec agitation de l'électrolyte. Dans le cas du métal Babbitt, l'étain et l'antimoine sont séparés du plomb et du cuivre au moyen du sulfure de sodium, et les sulfures de plomb et de cuivre sont dissous dans 10 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; la solution est filtrée ; le filtre et son contenu sont incinérés, et le résidu est dissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  ; cette solution est ajoutée à la solution principale ; on additionne d'un excès d' $\text{AzO}^3\text{H}$  (45 cc. environ pour 150 cc. d'électrolyte) ; on chauffe à l'ébullition, et l'on électrolyse pendant une ou deux minutes avec trois ampères, puis pendant vingt à trente minutes avec cinq ampères. Pour calculer la quantité de plomb du bioxyde, on emploie le facteur de Smith 0,8643, au lieu de 0,8660 facteur théorique.

Lorsqu'il y a de grandes quantités d'un autre métal, particulièrement du cuivre et que la quantité de plomb présente n'excède pas 10 à 12 p. 100, par exemple dans le cas de bronzes, on peut employer beaucoup moins d' $\text{AzO}^3\text{H}$ .

Pour agiter l'électrolyte, l'auteur recommande spécialement l'appareil rotatif magnétique connu sous le nom de solénoïde de Frary.

Avec ce procédé et cet appareil, des quantités de bioxyde de plomb allant de 0gr.0005 à 2 gr. peuvent être déposées sans difficulté.

P. T.

**Dosage de la magnésie dans le carbonate de magnésium et son mélange avec l'amiante.** — M. V. FORTINI (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1447, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 270). — Le procédé est calorimétrique; on détermine la quantité de calories développées par l'action d'HCl sur le mélange magnésien. Celle-ci est proportionnelle à la quantité de magnésie existante, car ni le carbonate ni l'asbeste ne réagissent sur HCl avec dégagement de chaleur. On emploie un calorimètre inattaquable par l'acide; l'auteur préconise le thermoléomètre de Tortelli. L'attaque se fait sur 0gr.5 à 1 gr. par 25 cc. d'HCl (D=1,019) dilué de moitié. Une table établie empiriquement indique la teneur en magnésie d'après la chaleur dégagée.

E. S.

**Dosage volumétrique de l'hydrazine.** — M. G. S. JAMIESON (*Chemical News*, 1912, p. 268). — La méthode qui va être décrite est basée sur l'action de l'iodate de potassium sur l'hydrazine en présence d'HCl concentré suivant l'équation.  

$$\text{Az}^2\text{H}^4, \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{KIO}^3 + 2\text{HCl} = \text{Az}^2 + \text{ICl} + 3\text{H}^2\text{O} + \text{KCl} + \text{SO}^4\text{H}^2.$$
 On emploie, pour ce dosage, une solution contenant 3gr.567 d'iodate de potassium pour 1.000 cc. d'eau, et chaque cc. de celle-ci correspond à 0gr.002169 de sulfate d'hydrazine ou à 0gr.000534 d'hydrazine.

On pèse un poids déterminé de sulfate d'hydrazine, qu'on introduit dans une fiole de 250 cc. avec 20 cc. d'eau, 30 cc. d'HCl et 6 cc. de chloroforme; dans ce mélange bien agité, on ajoute en agitant et graduellement la solution titrée d'iodate de potassium jusqu'à ce que le chloroforme devienne incolore. Les résultats obtenus par l'auteur ont été les suivants :

	Sulfate d'hydrazine employé	Solution d'iodate employée	Sulfate d'hydrazine trouvé
I	0gr.0487	22cc 5	0gr.0488
II	0gr.0434	19cc.9	0gr.0432
III	0gr.0589	27cc 3	0gr.0592
IV	0gr.0472	21cc.9	0gr.0475
V	0gr.0986	45cc.65	0gr.0990
VI	0gr.1060	49cc. »	0gr.1063

H. C.

**Deux essais nouveaux très sensibles par l'emploi du réactif « Base tétraméthyl ».**—M. R. J. CARNEY (*Chemical News*, 1912, p. 253). — Une solution acétique de la base organique le *tétraméthylidaminophénylméthane*  $(\text{CH}_3)_4\text{Az}^2(\text{C}_6\text{H}_4)^2\text{CH}^2$  a été employée par Trillat en 1903 pour la recherche de traces de plomb et de manganèse. Cette méthode consiste à convertir les métaux à l'état de sulfates secs, à traiter ceux-ci à chaud par quelques gouttes d'hypochlorite de soude, à enlever le chlore par lavage, puis à ajouter le réactif et à chauffer. Une coloration bleue se développe, laquelle disparaît par refroidissement et reparait en chauffant. En présence du manganèse, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'hypochlorite, mais seulement de la soude caustique, et de calciner le mélange avant l'addition du réactif.

Cette base peut aussi être employée comme un réactif sensible pour déceler la présence de l'ozone dans un mélange contenant de l'eau oxygénée ou pour la recherche des oxydes de l'azote. Pour cet essai, la base est dissoute dans l'alcool, et des bandes de papier sont humectées avec cette solution, puis placées dans le mélange gazeux.

L'ozone donne une coloration violette, le bioxyde d'azote une coloration jaune paille et l'eau oxygénée ne donne aucune coloration.

Une modification de la méthode de Trillat a été employée depuis quelque temps à l'*University of Michigan Laboratory* pour la recherche du manganèse, confirmant les résultats obtenus par l'emploi des réactifs minéraux. La base est préparée en chauffant au bain-marie pendant une heure un mélange de 30 gr. de diméthylaniline, 10 gr. de formaldéhyde, 200 cc. d'eau et 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; après refroidissement, on alcalinise le mélange par addition de  $\text{NaOH}$ , et l'on enlève la diméthylaniline non transformée avec un courant de vapeur d'eau; on filtre après refroidissement; on lave avec de l'eau le produit brunâtre obtenu, puis on le fait cristalliser une fois dans l'alcool; on obtient ainsi un produit pur d'une couleur blanc jaunâtre.

Les objections à faire pour l'emploi d'une solution acétique recommandée par Trillat sont les suivantes :

Cette solution acétique est très difficile à obtenir incolore; de plus, elle est instable et noircit rapidement, même si elle est maintenue à l'abri de la lumière; en outre, lorsqu'on la chauffe, la base se précipite immédiatement et ne se redissout que lorsque la solution est refroidie.

D'après l'auteur, l'emploi de l'acide citrique est préférable, et le réactif ainsi modifié est obtenu en dissolvant 2 gr. 50 de la base organique dans une solution de 10 gr. d'acide citrique dans 10 cc. d'eau; on dilue ensuite à 500 cc.; cette solution est parfait-

tement incolore ; elle ne donne aucun précipité lorsqu'elle est chauffée ; elle est stable et inaltérable à la lumière.

*Emploi du réactif pour la recherche de l'or.* — Aucune mention n'a été faite jusqu'à ce jour relativement à l'action du réactif sur les sels d'or. Avec des solutions très diluées de chlorure d'or, le réactif donne une coloration pourpre, qui devient bleue, pour disparaître ensuite et laisser place à un mélange incolore. La coloration bleue reparaît si l'on chauffe.

Avec une solution plus concentrée de chlorure d'or, la coloration obtenue est pourpre par transparence et bleu-verdâtre par réflexion. Les essais faits par l'auteur ont montré que le réactif est extrêmement sensible pour la recherche de l'or ; le platine et le palladium ne donnent aucune coloration ; les acides minéraux libres gênent la réaction. Pour les essais, les solutions doivent être neutralisées et rendues légèrement acides soit avec l'acide acétique, soit avec l'acide citrique.

*Emploi du réactif pour la recherche de l'ammoniaque.* — Pour la recherche de l'ammoniaque, on utilise la propriété que possède l'eau oxygénée de n'exercer une action sur une solution d'un sel manganéux qu'en présence des alcalis. Dans ce cas, le manganèse s'oxyde, et l'on obtient un oxyde de manganèse d'un degré supérieur d'oxydation.

Pour la recherche de l'ammoniaque, on chauffe avec de la soude la solution dans laquelle on suppose la présence de ce composé, et cela dans un ballon fermé par un bouchon de caoutchouc, lequel porte un tube de verre deux fois recourbé à angle droit ; d'autre part, on mouille légèrement une bande de papier avec une solution obtenue en dissolvant 2 gr. de sulfate de manganèse dans 200 cc. d'eau et l'on ajoute à celle-ci 5 cc. de la solution ordinaire d'eau oxygénée. Cette bande de papier est maintenue directement à l'orifice du tube décrit plus haut et par lequel se dégage la vapeur d'eau chargée d'ammoniaque. S'il existe de l'ammoniaque, il se produit sur le papier une coloration brunâtre, qui, traitée par une goutte du réactif en question, donne une coloration pourpre foncé ; l'excès d'eau oxygénée qui se trouve sur le papier n'exerce aucune influence sur l'essai.

Lorsque l'ammoniaque se trouve en quantité extrêmement faible, il ne se produit aucune coloration brunâtre sur la bande de papier, mais l'addition du réactif donne instantanément une coloration pourpre.

Par cette méthode, on peut aisément rechercher et caractériser nettement 0milligr.01 d'ammoniaque.

H. C.

---

**Analyse commerciale du spath fluor.** — M. E. BIDTEL (*Journ. Inl. eng. Chem.*, 1912, p. 201, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 332). — 1 gr. de l'échantillon finement pulvérisé

est chauffé avec 10 cc. d'acide acétique à 10 p. 100, dans un petit Erlenmeyer couvert, au bain-marie pendant 1 heure, en agitant de temps en temps ; on filtre ; on lave et l'on incinère le filtre et son contenu. La perte de poids, diminuée de 0 gr 0015 (correction pour la solubilité du fluorure de calcium), constitue le carbonate de chaux, qui peut comprendre aussi de petites quantités de carbonates de plomb, de zinc et de fer, et de sulfate de chaux.

Le résidu est mélangé dans un creuset de platine avec une émulsion aqueuse de 1 gr. d'oxyde jaune de mercure, évaporé à siccité, chauffé au rouge sombre, refroidi et pesé ; le contenu du creuset est évaporé une fois avec 2 cc., puis deux fois avec 1 cc. d'acide fluorhydrique, un peu de pâte de papier, quelques gouttes d'ammoniaque diluée, pour précipiter le fer ; on évapore à siccité ; on chauffe au rouge sombre, puis on pèse après refroidissement. La perte de poids représente la silice.

Le résidu est traité par 2 cc. d'acide fluorhydrique et quelques cc. d' $AzO^3H$  ; le creuset couvert est ensuite chauffé modérément au bain marie pendant une demi-heure, puis on évapore à siccité.

Si le résidu n'est pas parfaitement blanc, on évapore une seconde fois avec l'acide fluorhydrique. On met alors en digestion au bain-marie pendant une demi-heure, avec quelques gouttes d'acide fluorhydrique et 10 cc. d'acétate d'ammonium (400 cc. d'acide acétique à 80 p. 100 neutralisés avec  $AzH^3$ , mélangés avec 20 gr. d'acide citrique et complétés à un litre avec  $AzH^3$ ) ; on filtre ; on lave l'insoluble, d'abord par décantation avec de l'eau chaude contenant un peu d'acétate d'ammonium, et ensuite à l'eau chaude ; on sèche, on calcine et l'on pèse.

Le résidu est formé de fluorure de calcium pur ; on le vérifie en le convertissant en sulfate.

P. T.

---

**Détermination de l'humidité dans les charbons.** — MM. E. H. ARCHIBALD et J. N. SAMENCE (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1912, p. 258, d'après *Journ. of. Soc. of. chem Ind.*, 1912, p. 422). — Une série d'expériences, exécutées sur la dessiccation de charbons bitumineux et d'antracites dans différentes conditions, a démontré que la méthode officielle américaine (chauffage pendant une heure à 104-107°) donne des chiffres d'humidité bien inférieurs à la réalité ; l'erreur, dans le cas de quelques charbons bitumineux, s'élève à 40 p. 100 de la teneur exacte.

Les erreurs, qui sont probablement dues à l'oxydation du fer et du soufre, et à une expulsion incomplète de l'eau, sont beaucoup plus grandes avec les charbons bitumineux qu'avec les antracites. Pour le dosage dans les charbons bitumineux, on recommande de chauffer le charbon dans un courant d'air sec, à

une température d'au moins 110°, l'eau expulsée étant absorbée dans du chlorure de calcium anhydre.

P. T.

---

**Dosage de petites quantités de brome et de chlore dans l'iode commercial.** — M. H. J. WASTON (*Chem. Eng. and. Works Chem.*, 1912, p. 421). — La méthode de Tatlock et Thomson pour le dosage du brome et du chlore dans l'iode commercial donne des résultats exacts, mais elle est délicate, et l'auteur recommande la méthode suivante.

5 gr. de l'échantillon finement pulvérisé sont mélangés avec 200 à 250 cc. d'eau ; on fait ensuite passer, bulle à bulle, lentement, un courant d'acide sulfureux jusqu'à dissolution de l'iode.

On ajoute alors une solution de 10 gr. de sulfate de cuivre exempt de chlorures ; on fait, s'il est nécessaire, repasser de l'acide sulfureux jusqu'à précipitation complète de l'iodure cuivreux ; on laisse reposer durant une heure, puis le précipité est filtré et lavé ; le filtratum est porté à l'ébullition pour chasser l'acide sulfureux et enfin le chlore et le brome sont précipités par le nitrate d'argent, puis séparés au moyen du nitrate d'argent ammoniacal.

P. T.

---

**Destruction des matières organiques par l'acide azotique et l'eau oxygénée.** — M. P. JANNASCH (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, 1912, p. 605). — Pour la destruction des matières organiques dans les analyses toxicologiques, l'auteur emploie un mélange d' $\text{AzO}^3\text{H}$  à 65 p. 100 et d'eau oxygénée à 15-20 p. 100, celle-ci préparée avec le perhydrol.

A. B.

---

**Sur la combustion de l'oxyde de carbone.** — M. H. WIELAND (*Berichte d. deutsch. chem. Gesell.*, 1912, p. 679). — E. Bauman a remarqué, il y a trois ans, que l'oxyde de carbone, en présence du palladium-hydrogène et de l'eau, est transformé par l'oxygène de l'air à la température ordinaire en acide carbonique. D'après Wieland, cette oxydation aurait lieu en mettant en contact le noir de palladium avec l'eau, à la température ordinaire, sans aucune intervention de l'oxygène de l'air. L'hydrogène mis en liberté est absorbé par le palladium.

A. B.

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Loi modifiant et complétant celle du 1<sup>er</sup> avril 1905 sur les fraudes et celle du 29 juin 1907 sur le mouillage et le sucrage des vins.** — Nous reproduisons ci-dessous, d'après le *Journal officiel* du 1<sup>er</sup> août 1912, une loi qui vient d'être promulguée et qui a pour but de modifier et de compléter la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 sur les fraudes et celle du 29 juin 1907 sur le mouillage et le sucrage des vins.

Article premier. — Le 5<sup>e</sup> paragraphe de l'article 3 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 est modifié ainsi qu'il suit :

« 4<sup>o</sup> Ceux qui exposeront, mettront en vente ou vendront, connaissant leur destination, des produits propres à effectuer la falsification des denrées servant à l'alimentation de l'homme ou des animaux, des boissons ou des produits agricoles ou naturels et ceux qui auront provoqué à leur emploi par le moyen de brochures, circulaires, prospectus, affiches, annonces ou instructions quelconques. »

Art. 2. — Le deuxième paragraphe de l'article 4 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 est modifié ainsi qu'il suit :

« Ceux qui, sans motifs légitimes, seront trouvés détenteurs dans leurs magasins, boutiques, maisons ou voitures servant à leur commerce, dans leurs ateliers, chais, étables, lieux de fabrication contenant, en vue de la vente, des produits visés dans la présente loi, ainsi que dans les entrepôts, abattoirs et leurs dépendances, dans les gares, dans les halles, foires et marchés. »

Le sixième paragraphe de l'article 4 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 est modifié ainsi qu'il suit :

« Soit de produits propres à effectuer la falsification des denrées servant à l'alimentation de l'homme ou des animaux, des boissons ou des produits agricoles ou naturels. »

Art. 3. — L'article 4 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 est ainsi complété :

« Seront punies des peines prévues par l'article 13 de la présente loi tous vendeurs ou détenteurs de produits destinés à la préparation ou à la conservation des boissons qui ne porteront pas sur une étiquette l'indication des éléments entrant dans leur composition et la proportion de ceux de ces éléments dont l'emploi n'est admis par les lois et règlements en vigueur qu'à doses limitées.

« Les règlements prévus à l'article 11 de la présente loi fixeront les conditions matérielles dans lesquelles les indications visées au paragraphe précédent devront être portées à la connaissance des acheteurs sur les étiquettes, annonces, réclames, papiers de commerce. »

Art. 4. — L'article 4 de la loi du 29 juin 1907 est abrogé et remplacé par les dispositions ci-après :

« Seront punis des peines prévues à l'article 1<sup>er</sup> de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 ceux qui fabriqueront, exposeront, mettront en vente ou vendront, connaissant leur destination, des substances ayant une quelconque des destinations suivantes :

« Améliorer et bouqueter les moûts, les vins ou les eaux-de-vie naturelles, en vue de tromper l'acheteur sur leurs qualités substantielles, leur origine et leur espèce.

« Guérir les moûts ou les vins de leurs maladies en dissimulant leur altération.

« Fabriquer des vins, des cidres et des poirés artificiels.

« Donner à des spiritueux destinés à la consommation, sous quelque nom que ce soit, les caractères d'une eau-de-vie naturelle en faussant les résultats de l'analyse.

« Masquer la falsification d'une boisson quelconque en faussant les résultats de l'analyse.

« Les pénalités, prévues au paragraphe ci-dessus, seront applicables à ceux qui, connaissant la destination de ces substances, auront provoqué à leur emploi, par le moyen de brochures, circulaires, prospectus, affiches, annonces ou instructions quelconques.

« La détention, sans motifs légitimes, de ces mêmes substances sera punie des peines portées à l'article 4 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905. »

Art. 5. — L'article 14 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 est modifié et complété ainsi qu'il suit :

« Art. 11. — . . . . .

« 1<sup>o</sup> . . . . .

« 2<sup>o</sup> . . . . .

« 3<sup>o</sup> Les formalités prescrites pour opérer, dans les lieux énumérés à l'article 4 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905, complété par l'article 2 de la présente loi, des prélèvements d'échantillons et des saisies, ainsi que pour procéder contradictoirement aux expertises sur les marchandises suspectes.

« 4<sup>o</sup> . . . . .

« 5<sup>o</sup> . . . . .

« Dans les lieux susvisés et sur la voie publique les saisies ne pourront être faites, en dehors de toute autorisation judiciaire, que dans le cas de flagrant délit de falsification, ou dans le cas où les produits seront reconnus corrompus ou toxiques.

« Dans les locaux particuliers tels que chais, étables ou lieux de fabrication appartenant à des personnes non patentées ou occupés par des exploitants non patentés, les prélèvements et les saisies ne pourront être effectués contre la volonté de ces personnes qu'en vertu d'une ordonnance du juge de paix du canton ; ces prélèvements et ces saisies ne pourront y être opérés que sur des produits destinés à la vente.

« Il n'est rien innové quant à la procédure suivie par l'administration des contributions indirectes et par l'administration des douanes pour la constatation et la poursuite de faits constituant à la fois une contravention fiscale et une infraction aux prescriptions de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 et de la loi du 29 juin 1907 ;

Art. 6. — Quiconque aura mis les inspecteurs ou agents du service de la répression des fraudes dans l'impossibilité d'accomplir leurs fonctions, soit en leur refusant l'entrée de leurs locaux de fabrication, de dépôt ou de vente, soit de toute autre manière, sera passible d'une amende de 100 à 500 francs, sans préjudice des peines prévues par les articles 209 et suivants du code pénal.

L'article 463 du code pénal est applicable aux infractions visées par le présent article.

Art. 7. — Le paragraphe 1<sup>er</sup> de l'article 13 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 est modifié ainsi qu'il suit :

« Les infractions aux prescriptions des règlements d'administration publique pris en vertu de l'article 11 seront punies d'une amende de 16 à 50 francs.

La présente loi, délibérée et adoptée par le Sénat et par la Chambre des députés, sera exécutée comme loi de l'Etat.

Fait à Paris, le 28 juillet 1912. A. FALLIÈRES.

---

**Arrêt du Conseil d'Etat décidant que le laboratoire municipal de Paris a le droit de faire des analyses pour le public, moyennant rétribution.** —

En 1907, alors que le laboratoire municipal de Paris n'était pas agréé par le gouvernement pour l'analyse des échantillons de matières alimentaires prélevés par les inspecteurs du service de la répression des fraudes, le Conseil municipal de Paris avait pris une délibération en vertu de laquelle le laboratoire municipal était autorisé à faire pour le public, moyennant rétribution, toutes sortes d'analyses chimiques. En présence de cet abus, le Syndicat des chimistes n'avait pas hésité à déférer au Conseil d'Etat la dite délibération. Au bout de près de cinq années, cette Assemblée a rendu, le 19 juillet 1912, un arrêt rejetant le pourvoi dont elle avait été saisie. Voici le texte de cet arrêt :

« Le Conseil d'Etat,

« Oui M. Chareyre, conseiller d'Etat en son rapport ;

« Oui M<sup>e</sup> Chabrol en ses observations ;

« Oui M. Chardenet en ses conclusions,

« Considérant que le laboratoire municipal de Paris a été ouvert au public le 1<sup>er</sup> mars 1881, en vertu d'une délibération du Conseil municipal de Paris du 29 décembre 1880 et d'un arrêté du préfet de police du 10 février 1881, qui ont été publiés et n'ont fait l'objet d'aucun recours ; que la délibération du Conseil municipal de Paris du 31 décembre 1907 et l'arrêté du préfet de police de mars 1908, contre lesquels est dirigée la requête du sieur Arpin, ont seulement fixé, pour les analyses demandées par les particuliers au laboratoire municipal, de nouveaux tarifs, plus élevés d'ailleurs que les prix qu'ils remplaçaient ;

« Qu'ainsi, d'une part, les décisions attaquées n'ont pas créé la situation prétendue illégale qui résulterait, suivant le pourvoi, de la mise à la disposition du public, moyennant rétribution, des services du laboratoire municipal de Paris ; que, d'autre part, ils n'ont pas aggravé les conditions de la concurrence que cet établissement pouvait faire aux laboratoires privés et dont se plaint le sieur Arpin ; que, par suite, ce dernier n'est pas fondé à demander l'annulation pour excès de pouvoir des dites décisions ;

Décide : art. 1<sup>er</sup>, la requête ci-dessus visée est rejetée.

---

**Le laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers.** — Le rapport sur le fonctionnement, en 1911, du laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers vient d'être publié. Il a été établi par M. Douane, membre de la Commission technique de ce laboratoire.

Ce rapport fait ressortir de très heureuses constatations sur le développement de cet établissement.

Le laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers, créé en 1900, a été organisé en 1901 grâce au concours financier de la Chambre de commerce de Paris, dans le but de permettre aux industriels, commerçants et particuliers, de soumettre les produits bruts ou manufacturés de toute nature, les machines et les appareils, aux essais *mécaniques, physiques, chimiques* ou de *machines* susceptibles de les qualifier.

Sa compétence actuelle comprend :

Le domaine général de la *physique*, moins l'électricité.

Les *métaux*.

Les *matériaux de construction*.

Les *machines* autres que les machines électriques et *tous leurs accessoires*.

Les *matières premières végétales* nouvelles ou insuffisamment connues.

Les *combustibles, les huiles de graissage, les huiles, essences et alcools d'éclairage*, etc.

Le laboratoire d'essais effectue, en outre, la *vérification légale* des alcoomètres, densimètres et thermomètres les accompagnant, en usage dans les fabriques de sucre et dans la distillerie.

Ses services techniques sont répartis en cinq sections, suivant la nature des essais : physiques, chimiques, mécaniques (métaux), mécaniques (matériaux de construction), de machines.

Le fonctionnement du laboratoire d'essais, pendant l'année 1911, est caractérisé par une augmentation sensible des demandes d'essais se traduisant par une augmentation de recettes sur toutes les années précédentes. C'est ainsi qu'on passe de 90.039 fr. 70 de recettes en 1910 à 408.514 fr. 59 en 1911 (non compris les recettes de la vérification légale des alcoomètres et thermomètres s'élevant à 27.000 francs environ).

A signaler la distinction dont le laboratoire a été l'objet à l'Exposition de Bruxelles, où il obtint un grand prix en collectivité dans la section de métallographie.

Voici quelles sont les conclusions de M. Douane :

« En même temps que s'effectuaient les nombreux essais industriels, le personnel technique du laboratoire effectuait l'étude des méthodes d'essais, procédait à la mise au point de nouveaux procédés de mesures, à des étalonnages préliminaires d'instruments qui contribueront au bon renom et au développement du laboratoire.

« Le laboratoire d'essais a donc bien mérité l'intérêt que lui témoignent la Chambre de commerce de Paris, la Société des ingénieurs civils de France et les industriels qui ont consenti des sacrifices pour l'amélioration et l'augmentation de son matériel. »

---

**Deuxième Congrès national du froid.** — M. le ministre de l'Agriculture vient de faire connaître au bureau de l'Association française du froid que, soucieux de témoigner l'intérêt national qui lui paraît s'attacher au développement rapide des applications du froid en France, il viendra lui-même inaugurer les travaux du Congrès qui aura lieu à Toulouse les 22, 23, 24 et 25 septembre prochain.

Un grand nombre de communications et de rapports destinés à être

présentés devant le Congrès ont déjà été reçus. Les travaux de celui-ci sont répartis entre six sections, qui s'occuperont activement :

- 1° du matériel frigorifique et des basses températures ;
- 2° de l'application du froid dans l'alimentation ;
- 3° de l'application du froid dans l'industrie ;
- 4° de l'application du froid aux transports ;
- 5° des réglemens législatifs et administratifs relatifs au froid ;
- 6° de l'application du froid à la médecine et à l'hygiène.

Ce Congrès a principalement pour but de mettre en évidence le rôle que le froid doit jouer dans le développement économique de la France et de son empire colonial, et en particulier d'indiquer le palliatif heureux que le froid doit apporter au renchérissement de la vie.

Une série d'excursions dirigées vers les Causses et les Pyrénées est organisée à la suite du Congrès. Au cours de celles-ci, les congressistes étudieront l'application du froid dans la fabrication du fromage de Roquefort, dans la vinification, dans le commerce des primeurs, et ils visiteront l'exposition de Bourges organisée par l'Automobile Club du Centre.

Pour tous renseignements concernant le Congrès, s'adresser au siège de l'Association française du froid, 9, avenue Carnot, à Paris, ou au siège du Comité toulousain du Congrès au Syndicat d'initiative, à la mairie de Toulouse.

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

**CHIMISTE** au courant des analyses de produits alimentaires et agricoles cherche situation. S'intéresserait dans très bon laboratoire ou entreprise d'alimentation.

Adresser les demandes au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales E. D.

**ON ACHETERAIT** toutes mines métallifères, de préférence dans le midi de la France. — Ecrire à M. Féry, bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

---

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Détermination volumétrique du fer dans des ferro-alliages par titrage à l'aide du permanganate de potassium en solution phosphorique,

Par MM. WUNDER et A. STOÏCOFF (1).

L'un de nous ayant observé, avec M. Janneret, l'action de  $\text{PO}^3\text{H}^2$  sur une grande quantité de ferro-alliages, nous avons cherché à l'utiliser en chimie analytique.

Nos premiers essais ont été faits avec du fer pur ou presque pur; nous avons constaté que la difficulté de l'attaque augmente avec le degré de pureté. Il faut, pour du fer pur, une température bien plus élevée que pour une fonte contenant une quantité appréciable de carbone. Comme, d'un autre côté, il se forme un dépôt blanc lorsque l'attaque dure trop longtemps, il faut chauffer à la flamme nue ou au bain de sable; en chauffant au bain-marie, on obtient des chiffres trop faibles pour le fer.

En outre, si l'attaque a lieu trop lentement, le dégagement d'hydrogène n'est pas suffisant pour contrebalancer l'action de l'oxygène de l'air. Du reste, cet inconvénient disparaît si l'on ajoute une goutte de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré. Pour nous rendre compte de l'influence de l'oxygène, nous avons fait passer de l'air sec à travers une solution à 2 p.100 de fer en solution phosphorique et en solution sulfurique. Chaque fois, après avoir fait passer 15 litres d'air, nous avons effectué un titrage et constaté que, dans la solution phosphorique, une proportion de 10 p.100 environ du fer ferreux s'était oxydée, tandis qu'en solution sulfurique l'oxydation était presque nulle. Nous avons ensuite ajouté 1 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour un litre de solution phosphorique, et l'oxydation ne s'est plus produite.

Pour le fer pur ou contenant très peu de carbone, nous proposons donc d'ajouter une goutte de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Voici les résultats obtenus avec différents échantillons de fers.

#### I. Fer électrolytique (de Kahlbaum).

En présence de $\text{PO}^3\text{H}^3$	En présence de $\text{SO}^4\text{H}^2$
99,98 p. 100	100,06 p. 100
100,03 —	100,03 —
100,00 —	100,10 —
99,03 —	100,00 —

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

II. *Fer purissime en poudre* (Kahlbaum).

	En présence de $\text{PO}^4\text{H}^3$	En présence de $\text{SO}^4\text{H}^2$
Sans	98,23 p. 100	98,38 p. 100
$\text{SO}^4\text{H}^2$	98,33 —	98,38 —
	98,00 —	98,42 —
Avec	98,35 —	98,45 —
	98,37 —	98,30 —
1 goutte de $\text{SO}^4\text{H}^2$	98,38 —	

III. *Fil de Clavecin.*

En présence de $\text{PO}^4\text{H}^3$	En présence de $\text{SO}^4\text{H}^2$
99,73 p. 100	99,69 p. 100
99,67 —	99,72 —
99,68 —	99,69 —
99,70 —	99,70 —
99,74 —	99,73 —

IV. *Fonte riche en carbone.*

En présence de $\text{PO}^4\text{H}^3$	En présence de $\text{SO}^4\text{H}^2$
95,53 p. 100	97,49 p. 100
95,38 —	97,09 —
95,42 —	97,34 —
95,62 —	97,27 —
95,44 —	

Pour le fil de clavecin, le dosage gravimétrique a donné 99,70 p. 100 et, pour la fonte riche en carbone, 95,50 p. 100.

Les analyses gravimétriques ont été effectuées entièrement dans des vases en platine.

Dans des solutions phosphoriques, on a ajouté, avant le titrage, 25 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , et l'on a obtenu 96,30 et 96,59 p. 100.

Si, en solution sulfurique, on filtre le charbon avant le titrage par  $\text{MnO}^4\text{K}$ , on obtient 95,60 et 95,35 p. 100.

On voit donc que la présence du carbone n'influence pas le résultat en solution phosphorique, tandis que, en solution sulfurique, elle provoque des erreurs très grandes.

Nous avons fait des dosages de fer en solution phosphorique dans plusieurs substances ; voici les résultats obtenus :

*Magnétite.* —  $\text{FeO}$  : 28,55 p. 100.

Fer total (réduction par Zn) : 67,48 p. 100.

Ces chiffres correspondent exactement avec ceux donnés par les méthodes habituelles. Si le minerai est bien pulvérisé, l'attaque se fait très rapidement ; en outre, le point final de la réaction se reconnaît bien plus facilement qu'en solution chlorhydrique, et l'on n'a pas besoin d'ajouter du sulfate de mauganèse.

*Ferro-chrome.* — La dissolution est rapide et facile, mais la solution se colore fortement en vert, et il est difficile de saisir le virage précis. Il faut éviter de prendre de trop grandes quantités pour l'analyse, afin de ne pas avoir des solutions trop foncées. D'après nos expériences, le mieux est d'opérer sur 0gr.1 et avec une solution de  $MnO^4K$  assez diluée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Par volumétrie : 40,92, 40,58, 40,63, 40,73, 40,93, 40,92, 40,87 et 40,26 p.100 ; par gravimétrie : 40,80 et 40,89 p.100.

*Ferro-silicium.* — Les ferro-siliciums sont assez bien attaqués par  $PO^4H^3$ , et, d'après nos essais, la concentration de l'acide, ainsi que la température à laquelle la réaction commence, est d'autant plus élevée que l'alliage est plus riche en silicium.

Pour un de ces alliages, nous avons obtenu les chiffres suivants : par volumétrie : 46,32, 46,20, 46,50, 46,34, 46,40, 46,47 et 46,36 p.100 ; par gravimétrie, 46,50 et 46,41 p.100.

Nous avons aussi fait des expériences avec d'autres ferro-siliciums, des ferro-manganèses, des ferro-tungstènes et d'autres alliages ; nous en donnerons les résultats dans une prochaine note.

---

### **Nouvelle méthode de séparation du glucinium et de l'aluminium,**

PAR MM. WUNDER ET D<sup>r</sup> PAUL WENGER (1).

En analysant un beryll, nous avons remarqué, après avoir fondu l'oxyde de fer et l'oxyde de glucinium avec du carbonate de sodium, que la masse restant insoluble dans l'eau contenait non seulement l'oxyde de fer, mais encore l'oxyde de glucinium. En effet, le filtratum, acidulé et traité par  $AzH^3$ , ne donnait aucun précipité. C'est sur ce fait que nous avons basé notre nouvelle méthode de séparation.

Nous indiquerons d'abord rapidement les méthodes employées pour avoir de l'alumine absolument exempte de glucine et inversement.

*Préparation de l'alumine.* — Le glucinium ne donnant pas d'aluns, nous avons utilisé l'alun d'aluminium chimiquement pur (2) comme point de départ ; celui-ci fut plusieurs fois recristallisé ; la solution, faiblement acidulée par  $SO^4H^2$ , a été chauffée jusqu'à l'ébullition dans une grande capsule de platine, précipitée par un léger excès d'ammoniaque et filtrée ; le précipité a été lavé

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1912, p. 470.

(2) De Merck, à Darmstadt.

et redissous dans HCl. En même temps on a préparé, dans une capsule d'argent, une solution très concentrée de potasse caustique, dans laquelle on a laissé couler, tout en agitant, la solution chlorhydrique ; on obtient ainsi une solution d'aluminate de potassium, tandis que le fer et les autres impuretés se précipitent ; on filtre à travers un creuset de Gooch en platine ; on acidule le filtratum avec HCl ; on précipite de nouveau par l'ammoniaque ; on lave par décantation ; on répète une deuxième fois ces diverses opérations ; on filtre, et l'on obtient ainsi de l'hydrate d'aluminium, qu'on sèche, qu'on calcine et qu'on pèse.

*Préparation de la glucine.* — Pour purifier notre sel, nous nous sommes basés sur la solubilité de l'hydrate de glucinium dans une solution concentrée de carbonate d'ammonium. On a ajouté une solution de chlorure de glucinium parfaitement pur (1) à une solution concentrée de carbonate d'ammonium préparée dans une capsule de platine. Le glucinium a passé en solution, tandis que l'aluminium, le fer, etc., se sont précipités et sont restés sur le filtre ; on a précipité ensuite la glucine par l'ammoniaque dans le filtratum, préalablement acidulé ; on a redissous et précipité une deuxième fois ; on a filtré ; on a lavé, séché et calciné jusqu'à poids constant.

*Préparation de l'oxyde de chrome.* — La solution de chromate d'ammonium (purifié par des cristallisations répétées), acidulée, est réduite par l'alcool, qu'on chasse ensuite en concentrant ; le chrome est précipité par l'ammoniaque. Après la deuxième précipitation, on filtre l'hydrate ; on le sèche, et on le calcine jusqu'à poids constant.

1. *Séparation de l'alumine et de la glucine.* — On pèse une quantité déterminée de glucine dans un creuset de platine taré ; on calcine jusqu'à poids constant, puis on ajoute une certaine quantité d'alumine, qu'on calcine également jusqu'à poids constant. On a ainsi les quantités exactes de glucine et d'alumine. On fond ensuite avec 5 gr. de carbonate de sodium pendant 2 à 3 heures, d'abord en creuset fermé, ensuite sans couvercle. La masse fondue est traitée par l'eau dans une capsule de platine ; après la dissolution, on ajoute 1 gr. de carbonate de sodium ; on fait bouillir pendant quelques minutes, et l'on filtre (2). Pour être absolument certain que tout l'aluminium a passé en solution, on brûle le filtre contenant l'oxyde de glucinium dans le même creuset, et l'on recommence la fusion. Sur le filtre, on a tout l'oxyde

(1) De Merck à Darmstadt.

(2) Employer spécialement Barytfilter, n° 414 ; Max Dreverhoff.

de glucinium, qu'on calcine et qu'on pèse. Dans le filtratum, on précipite l'aluminium à l'ébullition par un excès de nitrate d'ammonium ; on filtre ; on lave ; on calcine et l'on pèse l'alumine.

*Résultats de quelques expériences.*

1. Employé  $\text{GlO}$  0gr.1390 ;  $\text{Al}^2\text{O}^3$  0gr.1854  
Retrouvé  $\text{GlO}$  0gr.1385 ;  $\text{Al}^2\text{O}^3$  0gr.1858
2. Employé  $\text{GlO}$  0gr.1472 ;  $\text{Al}^2\text{O}^3$  0gr.1379  
Retrouvé  $\text{GlO}$  0gr.1466 ;  $\text{Al}^2\text{O}^3$  0gr.1385
3. Employé  $\text{GlO}$  0gr.0462 ;  $\text{Al}^2\text{O}^3$  0gr.0498  
Retrouvé  $\text{GlO}$  0gr.0464 ;  $\text{Al}^2\text{O}^3$  0gr.0492

2. *Séparation de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  et de  $\text{GlO}$ .* — Après la séparation de l'aluminium, le fer reste sur le filtre avec la glucine ; on calcine, et l'on pèse les deux oxydes, puis on désagrège par le bisulfate de sodium ; on reprend par l'eau ; le tout passe en solution. Une solution de soude caustique (10 gr. dans 150 cc. d'eau) est préparée dans une capsule de platine ; on y verse, en agitant, la solution sulfurique ; le fer se précipite à l'état d'hydrate, tandis que le glucinium reste en solution ; on filtre ; on lave deux ou trois fois avec la soude caustique, puis avec de l'eau. Le filtratum est acidulé avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ou  $\text{HCl}$ , puis précipité par l'ammoniaque ; après filtration et calcination, on pèse  $\text{GlO}$  ainsi obtenu.

L'hydrate de fer est dissous dans  $\text{HCl}$  chaud et dilué et reprécipité par l'ammoniaque, séché et calciné.

*Résultats de quelques expériences.*

1.  $\text{GlO}$  employé = 0gr.0500  
 $\text{GlO}$  retrouvé = 0gr.0504
2.  $\text{GlO}$  employé = 0gr.0462  
 $\text{GlO}$  retrouvé = 0gr.0462
3.  $\text{GlO}$  employé = 0gr.0492  
 $\text{GlO}$  retrouvé = 0gr.0498

*Séparation du fer, du glucinium, de l'aluminium et du chrome.* — Après la fusion avec le carbonate de sodium, l'oxyde de fer et l'oxyde de glucinium restent sur le filtre, tandis que l'aluminium et le chrome passent en solution sous forme d'aluminate et de chromate. Les deux premiers sont traités comme dans 2, tandis que, dans la solution, l'aluminium est précipité par le nitrate d'ammonium sous forme d'hydrate, puis filtré. Le filtratum est acidulé par  $\text{AzO}^3\text{H}$ , puis réduit par l'alcool à l'état de sel de chrome ; on précipite par l'ammoniaque ; on obtient ainsi l'hy-

drate de chrome, qui est traité comme l'ont indiqué MM. Tscharkniani et Wunder (1).

### **Application des méthodes de volumétrie physico chimique au dosage des éléments de l'eau,**

Par MM. F. DIENERT et A. GUILLERD.

M. Dutoit a décrit, sous ce nom, des méthodes analytiques où l'appréciation d'un virage coloré est remplacée par la détermination d'une constante physique, dans l'espèce la conductivité électrique (2).

Nous avons cherché depuis une année à appliquer le principe de cette méthode à l'analyse de quelques éléments de l'eau.

Rappelons brièvement le principe de la méthode décrite par M. Dutoit. Lorsque, dans une solution, on suit, par les résistivités électriques, la précipitation d'un élément sous l'action d'un réactif approprié, on obtient, en inscrivant sur des coordonnées rectangulaires, — les volumes du réactif étant portés en abscisses et les résistivités correspondantes en ordonnées — une courbe variant très régulièrement jusqu'au moment où l'élément à doser est complètement insolubilisé. A ce moment, sous l'action d'un excès de réactif, la courbe s'infléchit nettement, et l'abscisse de ce point *d'inflexion* correspondant à un volume connu du réactif titré donne le poids de l'élément précipité.

Dans les eaux potables, les éléments se présentent à un état de dilution convenable ; mais, lorsque la minéralisation s'élève, comme pour certaines eaux minérales, il est utile d'étendre l'élément à doser jusqu'au 1/10000 d'équivalent-gramme par litre.

Voici les détails de technique propres à chacun de ces dosages :

**Chaux.** — Le réactif employé est l'oxalate de potasse N/6 environ ; on fixe exactement son titre à l'aide d'une solution de chlorure de calcium chimiquement pur à 1 gr.p.1000, dont un dosage gravimétrique a donné la teneur en chaux ; on en dresse, après dilution convenable, la courbe de précipitation, sous l'action de l'oxalate de potasse dont le titre est obtenu par le point d'inflexion du graphique. Le dosage se poursuit sur 50 cc.

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

(2) D. BERTHELOT, *Annales de chimie et de physique*, 1891. — KOHLHAUSCH, etc. — DUBOUX (*Thèse*, Lausanne, 1908). — DUTOIT et DUBOUX, *Comptes rendus*, 1908 ; *Annales de chimie analytique*, 1908-1909. — DUTOIT et MOJOUR, *Bull. Société vaud. sciences natur.*, 1910. — BRUNO et TURQUAND D'ANZAY, *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 243.

d'eau préalablement neutralisée par HCl en présence de l'héliantine et alcalinisée ensuite par quelques gouttes d'AzH<sup>3</sup> ; on ajoute 10cc. d'alcool, et l'on titre, comme nous l'avons dit, par additions successives d'oxalate de potasse.

L'alcool est introduit dans la réaction pour diminuer l'absorption due à la faible solubilité du précipité, phénomène se traduisant par des variations irrégulières de la résistivité. M. Dutoit conseille, pour des raisons de même ordre, outre l'addition d'alcool, d'éviter de faire des déterminations dans le voisinage du point d'inflexion. On obtient ainsi un résultat plus exact en prolongeant les parties droites de la courbe en deçà et au delà du point singulier. Dès que ce point est dépassé, ce qui s'observe bien dans ce dosage, nous avons remarqué qu'il y a intérêt à faire des additions réduites du réactif, de façon à obtenir, de part et d'autre de l'inflexion, des différences de résistivité de même grandeur, comme l'indique d'ailleurs l'exemple de titrage ci-dessous sur 50 cc. d'une eau de la Vanne (*a* est la position du curseur au moment du silence du téléphone) :

Centièmes de cc. d'oxalate de potasse, titrant 11gr 65 de CaO p.1000.	} 0 15 30 45	{	Inflexion à 56,7 centièmes	} 60 65 70 75
Résistivités électriques	} . . . . .	{	}	} 1308 1268 1228 1189
$\left(\frac{100-a}{a}\right)$	} 1448 1419 1388 1356	{	}	}

$$56,7 \times 0,1165 \times 20 = 132 \text{ milligr. de CaO p.1000.}$$

Dosage pondéral. . . 132 milligr. de CaO p.1000.

*Acide sulfurique.* — On modifie légèrement la minéralisation de l'eau à expérimenter en faisant bouillir pendant 1 minute une quantité mesurée, qu'on filtre ensuite et qu'on ramène à son volume primitif ; la solution précipitante est l'acétate de baryum à 2 p.1000, dont la faible conductibilité ionique de son radical, n'entrant pas dans la combinaison insoluble, permettait, suivant la remarque de M. Dutoit, d'espérer une inflexion nette. Cette solution est titrée, comme nous l'avons vu précédemment, par le sulfate de soude à 0,04 p.1000, en introduisant toutefois dans la réaction 10 milligr. de chlorure de calcium.

Ci-dessous un titrage de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> sur une eau de Vanne (60 cc.) :

Centièmes de cc. d'acétate de baryum, dont 1 cc. = 0milligr.52 de SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> .	} 0 10 20 30	{	Inflexion à 44 centièmes	} 50 60 70 80
Résistivités électriques	} . . . . .	{	}	} 1533 1528 523 1519
$\left(\frac{100-a}{a}\right)$	} 1570 1558 1551 1445	{	}	}

$$\frac{0,0052 \times 44 \times 100}{68} = 3 \text{ milligr.8 de SO}^4\text{H}^2 \text{ p.1000.}$$

Dosage pondéral. . 3 milligr.9 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> p.1000.

**Magnésie.** — Le dosage de la magnésie a été poursuivi en employant comme réactif précipitant le ferrocyanure de potassium à 1 p.100; on le titre à l'aide d'une solution renfermant, par litre, 25 milligr. de chlorure de magnésium et 0gr.3 de chlorure de calcium. Ce titrage, ainsi que celui de l'eau elle-même, se fait en mettant en présence dans la cuve 10 cc. d'alcool et 1 cc. de  $\text{CO}_3\text{Na}^2 \text{ N}/5$  pour 50 cc. de liquide à expérimenter. On attend 30 minutes avant de commencer le titrage.

L'addition de ce carbonate alcalin a été inspirée par une remarque de M. Dutoit sur les lois de l'électrisation de contact, montrant que l'adsorption est diminuée si, la solution contenant des ions polyvalents négatifs (groupe  $\text{FeCy}^6$ ), on vient à charger négativement le précipité. Le titrage du réactif, sans ces conditions, conduit, non à des droites, mais à une courbe régulière.

Exemple de titrage sur 50 cc. d'eau de Vanne :

Centièmes de cc. de } FeCy <sup>6</sup> K <sup>4</sup> , dont 1 cc. = } 1 milligr. de MgO. . . }	0	11	20,1	30,4	40,7	50,4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Injection} \\ \text{64 p. 100} \end{array} \right\}$	89,6	100	110,5	120,3	130,2	140,7
Résistivités électriques } $\left( \frac{100 - \alpha}{\alpha} \right)$ . . . . }	1178	1142	1114	1083	1050	1020		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Injection} \\ \text{64 p. 100} \end{array} \right\}$	930	910	890	871	853

$0 \text{ milligr.}64 \times 20 = 12 \text{ milligr.}8 \text{ de MgO p.1000.}$

Dosage pondéral. . . . 12 milligr.6 de MgO p.1000.

En résumé, la méthode de volumétrie physico-chimique permet de doser très exactement la chaux, l'acide sulfurique et la magnésie dans les eaux naturelles, mais il y a lieu d'insister sur sa grande délicatesse. Ces dosages sont facilités lorsqu'on a déjà une idée de la concentration des éléments à doser.

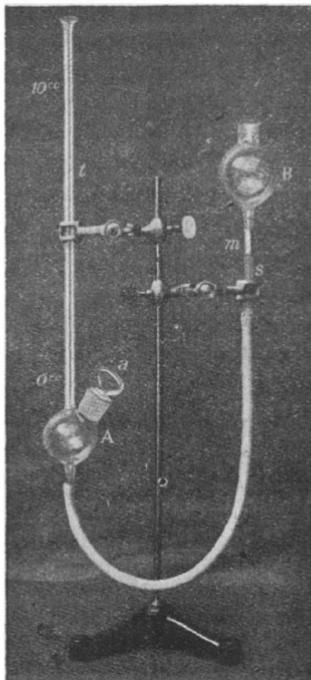
**Nouveau densivolumètre à niveau, applicable à la détermination rapide de la densité des solides (minéraux et produits industriels).**

Par M. JEAN ESCARD.

Dans une note précédente (1) nous avons donné la description de dispositifs que nous avons nommés *densivolumètres* et qui permettent de connaître la densité des corps solides d'après la détermination aussi exacte que possible de leur volume  $\left( d = \frac{P}{V} \right)$ . L'appareil représenté par la figure ci-contre remplit le même but, mais d'une façon différente et plus précise.

(1) JEAN ESCARD, *Sur des dispositifs pratiques pour la détermination de la densité des corps solides de faible volume* (Comptes rendus, 41 mars 1912, p. 693).

Construit spécialement en vue de la détermination de la densité des minéraux et des produits industriels (1), il comprend un globe de verre A, surmonté d'un tube gradué *t* d'une contenance de 10 cc. et divisé en vingtièmes de c. cube. Ce globe A est muni sur le côté, d'une ouverture fermée par un bouchon *a*, soigneusement rodé; c'est par cette ouverture qu'on introduit les échantillons dont on veut déterminer le volume. A sa partie inférieure, le globe A est muni d'un prolongement relié par un tube de caoutchouc à un second récipient à entonnoir B, d'une contenance un peu supérieure à celle de A. Un curseur circulaire *m*, mobile à frottement dur le long de *s*, sert d'égaliseur de niveau de l'eau contenue dans le système de vases communicants constitué par *t* et *s*.



Pour utiliser cet appareil, on introduit d'abord de l'eau dans les tubes *t* et *s* au moyen du récipient à entonnoir B, de façon que le zéro de la graduation du tube *t* coïncide avec le niveau du liquide dans ce tube. On déplace le récipient B et le curseur *m* de façon que la limite supérieure de celui-ci coïncide également avec le niveau du liquide contenu dans le tube *s*.

On élève alors progressivement le tube *t*, de manière à chasser l'eau du globe A et à pouvoir y introduire l'échantillon à mesurer après avoir enlevé le bouchon *a*; on remet celui-ci en place, et l'on fait remonter le liquide dans le globe A, de façon que son

(1) Il est inutile de faire ressortir l'importance pratique de la connaissance de la densité d'un grand nombre de minéraux de densité et de nature différentes, quoique ayant à peu près la même teinte et qu'on trouve souvent en échantillons, où toute trace de cristallisation extérieure a disparu (pierres précieuses roulées dans les alluvions). La connaissance de cette propriété peut ainsi servir de base à des déterminations ultérieures définitives. Il en est de même de nombreux produits industriels (fontes, alliages, produits céramiques, etc.), dont elle facilite l'étude.

niveau dans le tube *s* revienne en *m* à sa position initiale. Naturellement, une certaine quantité d'eau monte dans le tube *t*. La lecture, faite sur l'échelle graduée, de la hauteur à laquelle il s'arrête dans ce tube donne, avec une grande précision, le volume du corps introduit en *A*.

Il n'y a pas lieu de s'inquiéter, pendant cette opération, de l'usure du bouchon *a* après une plus ou moins longue durée de service de l'appareil; elle est, en effet, pour ainsi dire nulle entre les deux phases d'une même mesure et, de même que dans le pycnomètre classique, l'expérience démontre que le bouchon occupe exactement la même position *avant et après* l'introduction de l'échantillon en *A*. L'usure qui peut en résulter à la longue est du reste sans importance pratique, le point de départ (zéro) de la graduation du tube *t* étant au-dessus de *A* et celle-ci demeurant ainsi invariable.

(Cet appareil est construit par la maison Brewer, 76, boulevard Saint-Germain, à Paris).

---

### **Appareil producteur d'hydrogène pour la recherche de l'arsenic dans la méthode de Marsh,**

Par MM. JADIN et ASTRUC.

Ayant à rechercher l'arsenic par la méthode de Marsh, nous avons été amenés à utiliser successivement les dispositifs indiqués par M. Armand Gautier et par M. Gabriel Bertrand.

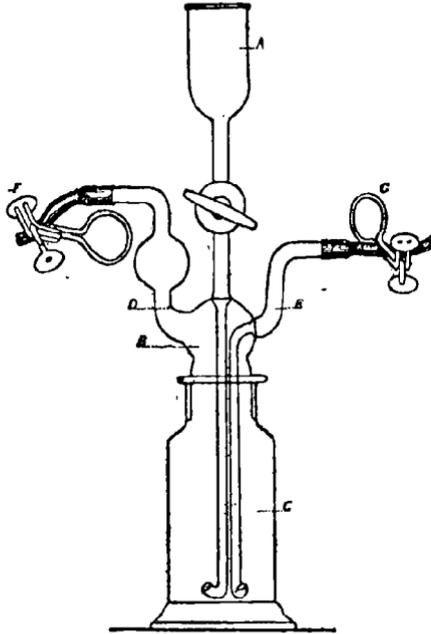
Nous ne nous attarderons pas, dans cette note, sur les perfectionnements nombreux qui ont été apportés à la méthode durant ces dernières années, tant en ce qui concerne la destruction de la matière organique qu'au point de vue du maniement de l'appareil lui-même : remplacement du cuivre par le platine pour amorcer le dégagement d'hydrogène (Gautier), emploi d'un tube étroit, d'un flacon producteur d'hydrogène de faible dimension, dessiccation du courant gazeux (Bertrand), refroidissement du tube par une double mèche humectée d'eau à l'endroit où se forme l'anneau d'arsenic (Selmi).

Une des conditions essentielles de réussite réside dans le fonctionnement d'un appareil de Marsh privé de toute trace d'oxygène.

Dans cet ordre d'idées, les appareils de G. Bertrand et d'A. Gautier diffèrent en ce que le premier est purgé d'air au moyen du gaz carbonique, tandis que, dans le second, c'est l'hydrogène lui-même qui chasse complètement l'atmosphère aérienne.

Étant donné les difficultés très grandes qu'on rencontre pour

avoir de l'anhydride carbonique privé complètement d'oxygène et pour chasser finalement ce gaz  $\text{CO}_2$  lourd par l'hydrogène très léger, nous avons donné la préférence au dispositif d'A. Gautier, que nous avons perfectionné en substituant, au flacon de Woolf à trois tubulures employé par lui, un flacon tout en verre, spécialement construit, d'après nos indications, par M. Berlemont, et qui nous semble être une heureuse adaptation d'un flacon Durand, modifié en vue de la production d'hydrogène pour l'appareil de Marsh.



Représenté par la figure ci-dessus, notre flacon à hydrogène se compose d'une partie cylindrique C, surmontée d'un bouchon cloche B; le volume total (flacon et bouchon) est de 75 à 80 cc. ; trois orifices donnent passage à un tube-entonnoir à robinet A, à un tube de dégagement D et à un tube latéral E; celui-ci et le tube-entonnoir se prolongent en bas par un tube arrivant aussi près que possible du fond du flacon et recourbé à sa partie inférieure; aux tubes E et D s'adaptent des joints en caoutchouc permettant de placer des pinces G et F.

Voici quelle est la marche de notre appareil :

On introduit 15 à 20 gr. de grenaille de zinc pur dans le flacon C ; on le bouche, et, par le tube A, on verse de l'eau dis-

tillée bouillie jusqu'à ce qu'elle s'écoule par les orifices des tubes E et D qui sont demeurés libres (1); à ce moment on ferme la pince F, et l'on ajoute, toujours par le tube à robinet, de l'acide sulfurique au cinquième additionné de deux gouttes de chlorure de platine au trentième; l'attaque du zinc a lieu immédiatement et avec effervescence; l'hydrogène produit chasse peu à peu du liquide par le tube E; lorsqu'il n'en reste plus au fond du flacon que quelques cc. pour recouvrir les courbures des tubes, on ferme la pince G, et ensuite on ouvre la pince F; l'hydrogène se dégage par le tube D; on relie enfin, par l'intermédiaire du tube de caoutchouc, le flacon à hydrogène au reste de l'appareil de Marsh qui comprend: un tube à gros diamètre de 10 à 12 centim. de longueur, garni de coton, préalablement porté à 110-115 degrés et destiné à dessécher l'hydrogène; un tube peu fusible et semi-capillaire, dont une partie, entourée de clinquant, est chauffée par une rampe à gaz; la portion au delà, séparée de la précédente par un petit écran, est couverte par une feuille de papier buvard refroidie par un mince filet d'eau; la partie terminale est reliée par un tube coudé à un verre à pied contenant de l'acide sulfurique pour juger de la vitesse du dégagement. Au bout d'un quart d'heure de marche, on peut commencer à introduire, par le tube A, le liquide arsenical.

Ce dispositif simple permet d'éliminer *complètement* toute trace d'oxygène dans le flacon producteur d'hydrogène et très rapidement aussi dans la suite de l'appareil de Marsh; grâce à leur courbure inférieure, les tubes E et D ne reçoivent plus des bulles gazeuses qui se sont produites dans la masse durant le cours de l'opération et qui font perdre une certaine proportion d'hydrogène arsénié; la suppression des bouchons, dans ce flacon, toujours prêt à servir, évite aussi toute cause d'échappement des gaz, ainsi que les pertes de temps nécessitées par le montage.

Notre appareil présente toutes les garanties d'exactitude; malgré son apparente fragilité, il est d'un maniement facile; nous obtenons avec lui (après avoir vérifié la pureté de nos réactifs) des anneaux très nets avec un dixième de milligramme d'arsenic.

(1) S'il reste dans les tubes ou dans le bouchon cloche quelques bulles d'air, il est nécessaire, par des manœuvres simples, de les évacuer.

## **Nouvelle méthode de dosage de la glycérine dans les vins.**

PAR M. CONSTANTIN BEIS.

Parmi les dosages qu'on effectue ordinairement dans l'analyse des vins, celui de la glycérine est assurément le plus difficile, surtout lorsqu'il s'agit de vins doux. Presque tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître que les diverses méthodes proposées jusqu'ici pour ce dosage ne donnent pas des résultats suffisamment exacts, tout au moins pour les vins doux. On constate souvent, en effet, dans l'analyse de ces vins, que, en répétant maintes fois un dosage de glycérine, on ne trouve pas la plupart du temps des résultats concordants, bien qu'on ait toujours employé la même méthode. Ce désaccord est vraiment curieux ; j'ai entrepris d'en élucider les causes, et, d'autre part, je me suis proposé d'établir une méthode permettant de doser la glycérine dans les vins d'une manière plus exacte.

En ce qui concerne les causes d'erreurs des anciennes méthodes, je crois pouvoir indiquer comme principale la suivante : dans tous les procédés les plus en usage actuellement, on recommande d'ajouter au vin de la chaux ou de la baryte pour insolubiliser les acides et les sucres ; mais on ne précise pas, ou presque pas la quantité de ces oxydes qu'on doit employer.

Or, si l'on emploie trop peu d'oxyde alcalino-terreux, on obtient une glycérine chargée de sucres ou d'autres impuretés. Si, au contraire, l'oxyde alcalino-terreux est en excès, il peut s'unir à la glycérine et en retenir une partie plus ou moins considérable, variant suivant les quantités respectives de ces substances, suivant la quantité d'eau, suivant la température et suivant la présence de l'alcool ou d'autres substances analogues.

J'ai fait, à ce sujet, un très grand nombre d'expériences à blanc, en employant comme dissolvants l'alcool, l'éther acétique et l'acétone.

Dans les expériences relatives à l'acétone, je dissolvais d'abord la glycérine (0gr.40-0gr.50) dans un poids d'eau à peu près cinq fois plus grand que la somme glycérine plus  $\text{Ba(OH)}^2$ , et j'ajoutais les liquides à froid de la quantité voulue de  $\text{Ba(OH)}^2$  en poudre. La baryte était, bien entendu, d'un titre connu. Lorsque la poudre cristalline de  $\text{Ba(OH)}^2$  était bien délitée, ce qui exigeait environ un quart d'heure, je mélangeais l'ensemble avec du sable de silice pur et je procédais à l'extraction de la glycérine par l'acétone.

Dans ce but, je chauffais quatre fois le susdit mélange au bain-marie avec de l'acétone, sans atteindre pourtant l'ébullition de ce liquide. Les quantités d'acétone employées étaient approximativement, pour la première fois, de 25 cc., et pour les autres de 20 cc. Ici, je dois noter que la première addition d'acétone doit être faite tout à fait graduellement et en agitant constamment, afin d'éviter la formation d'une solution colloïdale de baryte, qui filtre très difficilement.

Les filtratums étaient évaporés dans des vases à évaporation de solutions de glycérine ; les résidus étaient séchés pendant deux heures à 65° et pesés avec les précautions ordinaires. Les résultats de nombreuses expériences, effectuées comme il a été décrit, ont démontré que l'excès de  $Ba(OH)^2$  ne doit pas dépasser 0gr.05 et même 0gr.03, s'il s'agit d'une petite quantité de glycérine.

Lorsqu'on emploie comme dissolvant l'alcool, les autres conditions de l'expérience étant les mêmes, on peut employer jusqu'à 0gr.50 de  $Ba(OH)^2$ , sans que la perte de glycérine soit considérable. Cependant ces pertes peuvent devenir très grandes si l'on diminue par évaporation la quantité d'eau ; en outre, l'emploi de l'alcool comme dissolvant donne des solutions tenant en suspension beaucoup de baryte et filtrant difficilement.

Quant à l'éther acétique, il donne, dans les mêmes conditions, la presque totalité de la glycérine ; les pertes, qui ne sont que de 3 à 10 milligr., sont du même ordre que celles observées dans les extractions de glycérine faites en l'absence complète de  $Ba(OH)^2$ . Ces pertes sont dues certainement à l'évaporation, étant donné que la glycérine anhydre présente une volatilité sensible, même à 60°. Cependant si, à chaud, l'éther acétique extrait la totalité de la glycérine, il n'en est pas de même à froid ; et ceci s'explique en admettant que la combinaison de la glycérine avec les oxydes alcalino-terreux provoque facilement à chaud une sorte de saponification de l'éther acétique. En tout cas, cette propriété ne rend pas préférable pour les dosages de la glycérine l'emploi de l'éther acétique, parce que la même saponification, ainsi que je l'ai constaté par expérience, est également provoquée par les combinaisons des oxydes alcalino-terreux avec les sucres. Par conséquent, la glycérine d'un vin doux extraite par le susdit solvant employé à chaud serait trop impure.

Si l'on emploie l'éther acétique à froid, la susdite saponification ne paraît pas être considérable, mais alors, ainsi qu'il arrive pour l'alcool et l'acétone, on constate des déficits dans l'extraction de la glycérine. Cette extraction est d'ailleurs gênée davantage par

le fait qu'à froid la glycérine se dissout difficilement dans l'éther acétique.

Il résulte donc de ce qui précède que la quantité d'oxyde de baryum à employer dans un dosage de glycérine joue un rôle très important. Ceci explique en grande partie les désaccords souvent observés dans les résultats de ces dosages, non seulement quand ceux-ci ont été effectués par des méthodes différentes, mais encore lorsque la méthode suivie a été la même. J'ai remarqué, en effet, que, si l'on emploie juste ce qu'il faut de chaux ou de baryte, toutes les méthodes actuellement en usage peuvent donner des résultats plus ou moins concordants. Il faut donc savoir quelle est la quantité nécessaire d'oxyde alcalino-terreux et quelles sont, pour ainsi dire, les marges qu'elle comporte.

Pour déterminer, autant que possible, cette quantité, j'ai fait beaucoup d'expériences sur des moûts provenant des divers cépages grecs. Evidemment, il eût été préférable d'opérer sur des vins synthétiques contenant une quantité connue de glycérine. Mais la préparation de vins synthétiques n'est guère possible, étant donné que nous ne connaissons pas la composition complète des vins naturels. J'étais donc obligé de m'adresser aux moûts, qui se rapprochent beaucoup de vins doux, au point de vue des substances qu'on doit insolubiliser par un oxyde alcalino-terreux.

Voici la marche que j'ai suivie dans ces expériences : 50 cc. de moût à 5 Bé ou 25 cc. de moût à 10 Bé étaient neutralisés par la baryte et concentrés au bain-marie à consistance de sirop très épais ; j'ajoutais alors du sable de silice afin de bien diviser la masse, et je chauffais pendant quelques minutes au bain-marie avec 50 cc. d'acétone redistillée, en agitant bien l'ensemble ; la solution acétonique était filtrée froide pour que les sucres dissous à chaud se précipitassent dans la capsule et ne gênassent pas la filtration en se déposant sur le filtre. Cette opération était répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le filtratum formât un volume de 200 à 250 cc. Alors ce filtratum était évaporé, et le résidu, après avoir été séché pendant deux heures à 65°, était pesé avec toutes les précautions convenables. Son poids n'a jamais dépassé 0gr.50 pour 100 cc. de solution acétonique.

J'ai fait la saccharimétrie de plusieurs de ces résidus, ou bien directement, ou bien, s'ils ne dépassaient pas 0gr.5, en les dissolvant dans une solution de sucre interverti de titre connu et faisant le dosage du sucre par la liqueur de Fehling, suivant les indications de Soxhlet. J'ai constaté que le sucre dosé de cette façon forme 80 à 90 p.100 du résidu total.

Plusieurs oxydes ont été essayés pour l'insolubilisation de ces résidus. Ceux qui présentent le plus d'action sont l'hydrate de chaux et l'hydrate de baryte. En dissolvant le résidu dans cinq fois son poids d'eau et ajoutant de la  $Ba(IIO)^2$  en poudre, en quantité égale à celle du sucre (et même aux  $\frac{4}{5}$  de celle-ci, si les résidus dépassent les 0gr 30) on obtient, en extrayant par 50 cc. d'acétone, 0gr.010 à 0gr.015 de matières solubles, ce qui est pratiquement tolérable pour les dosages de glycérine. Si l'on mélange avec 0gr.10 à 0gr.30 d'un des susdits résidus 0gr.10 à 0gr.50 de glycérine, qu'on additionne le mélange de l'eau et de la baryte nécessaires, on peut extraire par l'acétone (50 à 60 cc.) la glycérine ajoutée à 0gr.005 près. La glycérine extraite de cette façon est volatile par un chauffage de plusieurs heures à 90°, en laissant des résidus de 0gr.005 à 0gr.010 ; c'est à peu près le poids des matières contenues en solution dans 50 cc. d'acétone, lorsqu'on extrait par ce liquide les mélanges cités ci-dessus des extraits acétoniques des moûts avec la baryte hydratée.

J'ai constaté, d'autre part, que les susdites matières solubles en petite quantité dans l'acétone ne retiennent pas de glycérine en quantité notable lorsqu'elles ont été chauffées avec elle pendant plusieurs heures à 90°. On peut donc conclure, presque avec certitude, que la glycérine ajoutée dans un moût peut être extraite de la façon décrite ci-dessus avec une approximation satisfaisante en ce qui concerne son poids et dans un état suffisant de pureté.

J'ai dit que, pour insolubiliser les extraits acétoniques des moûts, il suffit d'employer la baryte hydratée en quantité égale aux  $\frac{4}{5}$  du poids des sucres contenus dans ces extraits.

Pour les vins doux, qui sont des matières présentant beaucoup d'analogie avec les moûts, les mêmes considérations peuvent être appliquées. Les résultats de mes expériences ont, d'ailleurs, confirmé cette analogie.

Pour les vins secs, j'ai eu des indications sur la quantité d'oxyde alcalino-terreux par une méthode, pour ainsi dire, indirecte. Des extraits acétoniques du même vin, préparés comme il a été décrit, ont été additionnés de  $Ba(OH)^2$  en employant des quantités de cet oxyde comprises entre celle égale au poids du sucre et celle dépassant ce poids de 0gr.10. Pour les quantités égales au sucre, l'oxyde alcalino-terreux insolubilisait à peu près le double et même davantage de son poids d'extrait, tandis que les excès ajoutés ne retenaient que les poids correspondants de glycérine. Par exemple, un excès de baryte hydratée égal à 0gr.03 n'insolubilisait que 0gr.010 à 0gr.015 d'extrait, ce qui correspond aux

quantités de glycérine retenues ordinairement par cette quantité d'oxyde. On peut conclure avec beaucoup de probabilité que la quantité de  $\text{Ba}(\text{HO})^2$  est égale ou de quelques milligr. supérieure à celle du sucre de l'extrait.

D'ailleurs, la glycérine, ainsi obtenue par un chauffage de plusieurs heures, est volatile entre  $80^\circ$  à  $90^\circ$  à quelques milligr. près. C'est une indication qu'elle est presque pure.

Evidemment, ces expériences, faites avec des vins grecs, doivent être répétées avec des vins d'autres pays; mais il est peu probable que ceux ci donnent des résultats différents.

En me basant sur les expériences décrites précédemment, j'ai établi la méthode suivante de dosage de la glycérine dans les vins, dans laquelle sont évités les inconvénients relatifs à l'emploi des oxydes alcalino-terreux.

On prend dans une capsule de porcelaine 100 cc. du vin à analyser; pour les vins doux, on en prend 50 cc., ou bien, si le vin marque plus de  $5^\circ$  Baumé, seulement 25 cc.; on neutralise avec la baryte hydratée, puis on concentre, à une température ne dépassant pas  $70^\circ$ , jusqu'à consistance sirupeuse; et on incorpore alors du sable, afin de bien diviser le sirop formé, et l'on procède à une première extraction de la glycérine par l'acétone.

J'ai donné la préférence à ce solvant parce qu'il dissout assez bien la glycérine (environ 5 p. 100 à la température ordinaire) et très difficilement les sucres et autres substances contenues dans le vin neutralisé par la baryte. Cette propriété de l'acétone est très avantageuse, parce qu'elle permet d'obtenir, par une première extraction, la glycérine mélangée avec une quantité de sucres relativement faible, même lorsqu'il s'agit d'un vin très riche en sucres. D'autre part, il est plus facile de ne pas commettre d'erreurs, au point de vue de la quantité d'oxyde alcalino-terreux, lorsqu'il s'agit de 0 gr. 50 au plus et non de 10 gr. de sucres.

On fait l'extraction en chauffant au bain-marie à plusieurs reprises le contenu de la capsule avec de l'acétone pure, sans toutefois atteindre l'ébullition de ce liquide. Ce premier chauffage est fait avec une quantité d'acétone telle que la petite quantité d'eau restée dans le résidu ne puisse pas abaisser le titre de l'acétone au-dessous de 95 p. 100; les chauffages suivants sont faits avec une quantité moindre (40-50 cc.).

Bien entendu, il faut aider l'extraction par une agitation ou plutôt un malaxage fréquent, et cela d'autant plus que le vin contient plus de sucres.

Après chaque chauffage, on laisse la solution refroidir, et l'on

filtre ; cette opération est répétée jusqu'à ce qu'on obtienne 200 cc. de filtratum ; on en prend alors deux parties aliquotes, qu'on évapore sans faire bouillir ; dans l'un des résidus, on dose le sucre par la liqueur de Fehling, comme je l'ai dit précédemment ; quant à l'autre, il est dissous dans cinq fois son poids d'eau, et la solution est additionnée de  $Ba(HO)^2$  en poudre. La quantité de  $Ba(HO)^2$  doit être supérieure de quelques milligr. à celle du sucre, si ce dernier ne dépasse pas 0gr.03, et égale, si le sucre est compris entre 0gr.05 et 0gr.30. Pour des quantités de sucres comprises en 0gr.30 et 0gr.50, on peut employer des quantités de  $Ba(HO)^2$  comprises entre 0gr.25 et 0gr.40, c'est-à-dire environ les  $\frac{4}{5}$  du poids du sucre.

On laisse la baryte en contact avec la solution du résidu jusqu'à ce qu'elle soit bien délitée ; on additionne ensuite le mélange de sable siliceux pour faciliter l'extraction par l'acétone. Cette extraction est faite en chauffant à 50° sur le bain-marie, à trois ou quatre reprises, le contenu de la capsule avec le susdit solvant ; on en emploie, pour la première fois, environ 40 cc., et pour les autres 25 cc. ; on filtre chaque fois, et le filtratum total est évaporé à 50° dans un vase à évaporation de solutions de glycérine ; le résidu est séché à l'étuve pendant une heure à 60° et pesé avec les précautions ordinaires.

La glycérine ainsi obtenue est volatile après plusieurs heures<sup>1</sup> de chauffage à 90°, en laissant un résidu de 0gr.005 à 0gr.010. Ces quelques milligr. d'impuretés compensent à peu près les pertes par évaporation, etc.

La méthode que je viens d'indiquer, appliquée à un très grand nombre de vins et de mélanges synthétiques, m'a donné des résultats satisfaisants.

Laboratoire de chimie de la Société hellénique  
de vins et spiritueux d'Athènes.

### **Emplot de l'ultra-microscope en œnologie,**

Par M RENÉ DAGE, professeur aux Laboratoires Bourbouze.

On sait que l'usage de l'ultra-microscope n'est entré dans la pratique des laboratoires qu'à partir du jour où, pour rendre visibles des corps dont les dimensions étaient inférieures au millième de millimètre, on put disposer de sources de lumière suffisamment puissantes.

Jusque dans ces dernières années, l'ultra-microscope n'était guère employé que par quelques physiciens et chimistes dans des études sur la constitution de la matière, cet appareil permettant

de percevoir des particules d'un volume de l'ordre des millièmes de millimètre, c'est-à-dire à peu près le volume qu'on assigne aux plus grosses molécules, d'après les théories atomiques.

L'application la plus courante de l'ultra-microscope est celle de la recherche des trypanosomes, des spirochètes et de tous les spirilles en général.

En œnologie, nous ne croyons pas que son usage se soit beaucoup répandu, et cependant il peut rendre de grands services au chimiste œnologue consulté sur les différentes maladies des vins.

Personnellement nous employons l'ultra-microscope depuis quelques années pour reconnaître notamment la plus ou moins grande activité du *mycoderma aceti* dans la maladie de l'acescence et celle des bâtonnets de la *tourne*, qui se trouvent presque toujours dans les vins *cassants*. Ces microbes se distinguent aisément à l'ultra-microscope ; le plus petit des deux, le *mycoderma aceti*, mesure dans son jeune âge 1,5 millième de millimètre ; quant aux bâtonnets de la *tourne*, ils atteignent des longueurs différentes suivant les phases de la maladie. En tout cas, le plus ou moins de mobilité de ces microbes permet de se rendre compte de façon certaine de l'altération subie par le vin examiné.

Assurément une technique excellente, due à M. Pacottet, permet, par un procédé de coloration, et en faisant un examen microscopique ordinaire, de constater, sans ultra-microscope, si l'on se trouve en présence de cadavres de microbes ou de microbes vivants.

M. Pacottet (1) étale, sur une lame de verre flambée, les lies qu'il veut examiner, après les avoir diluées avec un peu d'eau, s'il est nécessaire ; la lame est séchée à 60° environ, soit en la présentant directement au-dessus d'une flamme, soit en la posant sur une platine chauffante ; il faut éviter que les lies déposées sur la lame brunissent ou se caramélisent. Lorsque le vin examiné est sucré ou très riche en glycérine, il faut dissoudre avec un peu d'alcool et d'eau ces corps en excès, qui gêneraient la décoloration et la fixité du dépôt. On verse alors quelques gouttes du colorant, qu'on laisse séjourner pendant une ou deux minutes au contact du dépôt du vin. Le colorant qui réussit le mieux est le violet de gentiane préparé en mélangeant : 10 cc. d'une solution saturée de violet dans l'alcool à 95°, et 100 cc.

(1) P. Pacottet, *Vinification*.

d'eau phéniquée à 1 p.100 ; ce colorant a cependant l'inconvénient de déposer des granulations colorées fort gênantes, si l'on ne filtre pas sur du papier avant son emploi.

On pourrait se contenter de laver à grande eau la lame ainsi colorée, mais, dans ce cas, comme tous les corps du dépôt se trouvent mélangés, on a rarement un aspect satisfaisant ; on fait alors ce qu'on appelle un *Gram*. Cette opération a pour but de décolorer les corps inertes qui ne sont pas susceptibles de fixer la matière colorante, qui n'est retenue que par les bactéries vivantes.

M. Pacottet emploie une liqueur iodée (1 gr. d'iode et 2 gr. d'iodure de potassium dans 200 gr. d'eau) ; il en humecte la préparation ; il lave à l'alcool ; il sèche à une flamme douce, et la préparation est prête à être observée.

On voit que cette méthode est un peu délicate et demande assez de temps ; au contraire, l'examen ultra-microscopique est rapide ; de plus, pour faire un examen microscopique ordinaire, susceptible de donner des résultats satisfaisants, il faut, notamment pour l'examen du *Gram* mentionné comme ci-dessus, des grossissements puissants, qu'on n'obtient qu'avec des objectifs à immersion d'un prix très élevé.

Avec l'ultra-microscope, qui s'adapte sur toutes les platines des microscopes ordinaires et qui coûte une cinquantaine de francs, il suffit d'employer des objectifs à sec, qu'on fait diaphragmer et qui sont d'un prix peu élevé.

Il existe un grand nombre de modèles d'ultra-microscope plus ou moins compliqués ; quelques-uns, entre autres celui de Stiassnie, sont d'un maniement très facile.

L'ultra-microscope de Stiassnie, que nous employons, est construit de manière à s'appliquer à tous les appareils ; il est formé d'un plateau mobile, qu'on pose sur la platine et au centre duquel se trouve un condensateur destiné à réfléchir les rayons lumineux et à les envoyer obliquement sur la préparation. Il en résulte qu'aucune lucur ne pénètre directement dans l'objectif et que seuls parviennent à l'œil les rayons réfléchis par les particules solides situées sur le trajet des rayons obliques.

Pour faire un bon examen ultra-microscopique, il faut, tout d'abord, un éclairage très puissant ; certains se servent de la lampe *Nernst*, mais un bec renversé à incandescence peut également être employé. La goutte de liquide à examiner (de vin dans le cas particulier) est posée sur la lame porte-objet et recouverte d'une lamelle. Entre l'ultra-microscope et la préparation, on

interpose quelques gouttes d'huile de cèdre, afin d'éviter toute déviation des rayons lumineux.

On centre ensuite l'appareil avec un objectif de faible grossissement, puis on met au point avec un objectif puissant à sec, mais diaphragmé. Le tout demande à peu près cinq minutes.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Dosage simultané du chlore, du brome et de l'iode**, par MM. SARVONAT (*Journal de pharmacie et de chimie*, 16 mai 1912). — Ayant eu l'occasion de faire des recherches biologiques nécessitant des dosages simultanés de chlore, de brome et d'iode, et les méthodes existantes ne lui ayant pas donné de résultats satisfaisants, M. Sarvonat a eu recours au procédé suivant : il a acidulé la liqueur à l'aide d' $AzO^3H$ , et il a ajouté du nitrate d'argent ; il a recueilli le précipité dans un tube à centrifuger taré ; il l'a séché et pesé.

Il a ensuite dissous, à l'aide de l'ammoniaque, le chlorure d'argent et une partie du bromure d'argent ; il a ajouté un fragment de bromure de potassium ; il a agité avec un fil de platine et il a laissé digérer pendant 24 heures à l'obscurité ; il a acidulé par  $AzO^3H$ , et il a pesé le précipité formé, qui était composé de bromure d'argent et d'iodure d'argent ; il a fait ensuite la même opération en ajoutant un peu d'iodure de potassium, et il a pesé l'iodure d'argent.

Il a obtenu ainsi trois données numériques, desquelles il a déduit les poids de chlore, de brome et d'iode qui existaient dans la liqueur.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, M. Sarvonat a pris trois solutions de chlorure de sodium, de bromure de sodium et d'iodure de sodium titrées par pesée du sel d'argent et renfermant 6 gr.06 de chlore, 5 gr.62 de brome et 15 gr.20 d'iode ; il a mélangé volumes égaux de ces trois solutions, et il a procédé aux dosages en opérant sur 5 cc. de ce mélange. Les opérations ont été faites dans des tubes à centrifuger.

Voici les résultats constatés :

	Chiffres calculés	Chiffres trouvés
Chlore . . . . .	0 gr. 0104	0 gr. 0097
Brome. . . . .	0 » 0094	0 » 0092
Iode . . . . .	0 » 0253	0 » 0257

---

**Le thermotérébenthomètre pour reconnaître l'essence de térébenthine commercialement pure.** —

M. TORTELLI (*Revue de chimie industrielle* d'août 1912). — Le *thermotérébenthomètre* est un appareil permettant de déceler les adultérations de l'essence de térébenthine; il est basé sur l'échauffement qui se produit lorsqu'on mélange de l'acide sulfurique ( $D = 1,722$  à  $15^{\circ}4$ ) à l'essence de térébenthine. L'élévation de température qui se manifeste atteint son maximum dans un délai qui est assez court et qui est à peu près le même pour les diverses essences de térébenthine pures du commerce. Cette élévation de température résulte de l'action exercée par l'acide sulfurique sur les divers pinènes isomériques qui constituent les diverses essences de térébenthine et qui subissent une polymérisation et une résinification. Cette réaction est identique pour les essences françaises, espagnoles, portugaises, provenant du *Pinus maritima* et pour les essences grecques, africaines, américaines provenant des *Pinus halepensis*, *P. palustris*, *P. heterophylla*, etc.

*Moyen de se servir de l'appareil.* — Le thermotérébenthomètre se compose d'un récipient à vide (Dewar) de 70 cc. environ et d'un thermomètre agitateur. On prend 10 cc. de l'essence de térébenthine à essayer, qu'on introduit dans le récipient à vide; on y plonge le thermomètre; au bout de deux à trois minutes, on note la température, qui constitue la *température initiale de l'essai*; on fait couler sur l'essence, avec une autre pipette, 20 cc. d'acide sulfurique de densité ci-dessus indiquée; on agite avec le thermomètre, qui doit être constamment en contact avec le fond du récipient à vide. La température du mélange s'élève progressivement et atteint assez rapidement son maximum, où elle se maintient pendant une minute au moins; on note alors le degré thermométrique qui constitue la *température finale de l'essai*. La différence entre les deux températures est l'*indice thermotérébenthique* de l'essence essayée.

Pour les essences de térébenthine d'origine authentique, de quelque provenance qu'elles soient, pourvu qu'elles ne soient ni vieilles ni altérées, l'indice thermotérébenthique est compris entre  $100^{\circ}$  et  $105^{\circ}$ . Toutes ces essences commencent à bouillir entre  $152^{\circ}$  et  $156^{\circ}$  à la pression de 0m.76 et fournissent à la distillation, à partir de  $164^{\circ}$ , 80 p.100 de leur poids.

*Adultérations par les benzines, les pétroles et les dérivés des goudrons de houille.* — Les fraudes les plus fréquentes consistent à ajouter à l'essence des dérivés du pétrole, des benzines et des dérivés des goudrons de houille. Tortelli a déterminé l'indice thermotérébenthique de ces divers adultérants, lequel est à peu près nul :

Benzine lourde. . . . .	006
Huiles légères de pétrole (ligroïne). . . . .	008
Huiles légères de pétrole (éther de pétrole) . . . . .	103
Naphte . . . . .	104
Benzol . . . . .	104
Huiles légères de houille. . . . .	106

L'addition de l'un ou l'autre de ces adultérants abaisse nécessairement l'indice thermotérébenthique de l'essence de térébenthine à laquelle il est ajouté ; ainsi, pour la benzine, mélangée dans la proportion de 50 p.100 à une essence dont l'indice thermotérébenthique est 103°4, cet indice descend à 45°2 ; si la proportion de benzine est de 20 p.100, l'indice est 76°2 ; pour une proportion de 10 p.100, il est 88°2 ; pour 5 p.100, 95°4 ; pour 3 p.100, 98°.

*Adultérations par les essences vives de résines.* — Plus rarement, on ajoute à l'essence de térébenthine des essences vives de résine. La présence de ces essences vives, qui distillent entre 100° et 250° est facilement révélée par le thermobenthomètre, attendu que leur indice thermotérébenthique est compris entre 36°3 et 48°9, suivant leur point de distillation.

Si l'on prend une essence de térébenthine ayant un degré de thermotérébenthique de 103°4, cet indice tombe à 73° si elle est additionnée de 50 p.100 d'essence de résine, à 71°6 pour une addition de 20 p.100, à 97°8 pour une addition de 10 p.100.

*Produits d'imitation de l'essence de térébenthine.* — On trouve dans le commerce des produits qui sont vendus sous le nom d'*huile essentielle de pin, d'essence de térébenthine de Russie*, qui ne sont pas des essences provenant directement et exclusivement de la distillation aqueuse des sucres oléorésineux des diverses variétés de pins. Ces huiles essentielles de bois de pins ont un indice thermotérébenthique compris entre 63°5 et 70°, ce qui permet de les distinguer de la véritable essence de térébenthine et de reconnaître les essences additionnées de ces produits d'imitation.

*Essences de térébenthine altérées par vieillissement.* — En vieillissant, les essences de térébenthine les plus pures s'altèrent ; par l'action prolongée de l'air et de la lumière, il se produit une polymérisation et une résinification du pinène, qui est le constituant principal de l'essence de térébenthine. Le thermotérébenthomètre permet de reconnaître une essence ainsi altérée par vieillissement ; son indice thermotérébenthique est un peu plus élevé, et la marche de la réaction diffère très sensiblement. Lorsqu'une essence non altérée est mise en contact avec l'acide sulfurique, la polymérisation et la résinification du pinène se produisent régulièrement et progressivement ; dans le cas d'une essence altérée par vieillissement, comme il s'est déjà produit une polymérisation et une résinification partielles, la réaction se manifeste avec violence ; au lieu de monter graduellement la température saute brusquement jusqu'à son degré maximum ; le liquide noircit et s'épaissit, et il se forme une assez grande quantité de matières poisseuses, qui adhèrent au thermomètre et aux parois du récipient.

Voici les indices thermotérébenthiques de diverses sortes d'essences de térébenthine et en regard l'indice des mêmes essences

étant restées pendant trois mois exposées à l'action de la lumière diffuse dans des bouteilles de verre incolore et transparent :

	Non altérée	Altérée
Essence de France. . .	102°3	106°
Essence d'Espagne. . .	102°9	104°
Essence de Portugal . .	99°4	104°5
Essence de Grèce . . .	100°	107°
Essence d'Amérique . .	101°5	104°5

**Dosage de l'iode dans le sirop iodotannique**, par MM. GORIS et WIRTH (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 6 mars 1912). — D'après le Codex, 20 gr. de sirop iodotannique doivent contenir 4 centigr. d'iode ; pour doser l'iode, on peut opérer sur le sirop ou sur la solution ; les méthodes les plus exactes sont celles qu'emploie la chimie organique, mais elles ne peuvent être appliquées directement au sirop ; quant à l'application aux solutions concentrées, elle présente des difficultés. La méthode Carius, qui consiste à chauffer en tube scellé avec de l'acide nitrique fumant et du nitrate d'argent, est longue et ne peut être employée en pharmacie. Il en est de même de la méthode qui consiste à recourir à la fusion en présence du carbonate de potasse.

Il est plus facile de se servir du procédé consistant à mettre l'iode en liberté par l'acide nitreux qu'on produit en traitant le nitrite de soude par  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ; cette méthode ne donne pas de résultats plus satisfaisants que celle consistant à mettre l'iode en liberté par l'acide iodique.

M. Mansier précipite le tannin par l'oxyde de zinc, et, dans la solution déféquée, il dose l'iode volumétriquement à l'aide d'une solution titrée de bichlorure de mercure.

Le procédé que proposent MM. Goris et Wirth consiste aussi à déféquer la solution iodotannique par l'oxyde de zinc ; voici comment ils opèrent : ils introduisent, dans un ballon jaugé de 250 cc., 50 cc. de sirop ou une quantité correspondante de solution ; ils ajoutent 100 cc. d'eau, puis 3 à 5 gr. d'oxyde de zinc exempt de chlorures et 20 gouttes d'acide acétique ; après un contact d'un quart d'heure et agitation fréquente, ils complètent le volume de 250 cc. ; ils filtrent ; ils prélèvent 200 cc. du filtratum, qu'ils introduisent dans un ballon de 250 cc. ; ils ajoutent à ce liquide, qui est encore légèrement coloré et qui contient de l'acétate de zinc, 10 gouttes d'ammoniaque ; ils complètent 250 cc. avec de l'eau distillée ; l'ammoniaque précipite de l'oxyde de zinc qui produit une deuxième défécation ; ils filtrent et recueillent 200 cc. de filtratum, auxquels ils ajoutent quelques gouttes d' $\text{AzO}^2\text{H}$  exempt de vapeurs nitreuses et 20 cc. d'une solution de nitrate d'argent N/10 ; ils acidulent par addition de

5cc. d' $AzO^3H$ ; après une ébullition de quelques minutes, ils recueillent sur un creuset de Gooch le précipité d'iodure d'argent, qu'ils lavent, qu'ils sèchent et qu'ils pèsent.

On peut encore doser l'excès de nitrate d'argent par la méthode Charpentier-Wolhard.

La quantité d'iode trouvée correspond aux 16/25 de la prise d'essai.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque pour précipiter de l'oxyde de zinc dans le but de compléter la défécation du liquide, il est important d'éviter d'en mettre un excès, qui redissoudrait une partie du tannin et de l'oxyde de zinc.

MM. Goris et Wirth ont essayé d'effectuer le titrage sur la solution, après une simple addition d'oxyde de zinc et filtration, mais il arrive souvent que la solution filtrée réduit le nitrate d'argent.

Si la liqueur essayée renferme de l'iode libre, il faut ajouter, pour le réduire, quelques gouttes d'acide sulfureux; on suivrait, pour le dosage, la marche habituelle, mais, à la fin, on ferait bouillir plus longuement la liqueur, afin de décomposer le sulfite d'argent formé.

La méthode indiquée par MM. Goris et Wirth donne des résultats exacts; l'erreur n'atteint généralement pas 1 p.100. Cette méthode semble prouver que dans le sirop iodotannique, l'iode se trouve à l'état d'acide iodhydrique.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine et les autres métaux, et quelques applications aux recherches toxicologiques.** — M. STANLEY W. COLLINS (*The Analyst*, 1912, p. 230). — Friedheim et Michaelis (1) ont décrit une méthode pour la séparation quantitative de l'arsenic du vanadium, du molybdène et du tungstène par distillation avec l'alcool méthylique dans un courant d' $HCl$ . Dans ces conditions, il a été établi que l'acide arsénieux donne naissance à un éther méthylique volatil; d'autre part, pour estimer l'arsenic dans le distillatum, il suffit de traiter celui-ci par  $AzO^3H$  et d'évaporer à siccité; le résidu est dissous dans l'eau; la solution, rendue alcaline par l'ammoniaque, est précipitée par la mixture magnésium, et l'arsenic est pesé à l'état de pyroarséniate de magnésie.

En présence de l'acide arsénique, d'après les auteurs, il serait

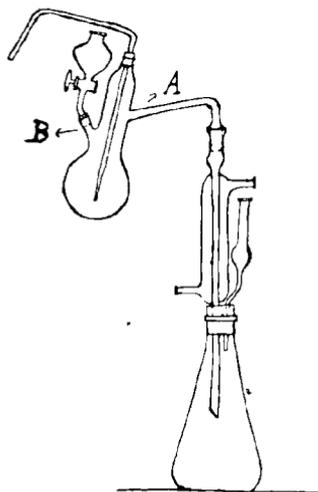
(1) *Ber.* (1895, 28, 444).

inutile d'ajouter un agent réducteur, car le mélange d'alcool méthylique et d'HCl agit lui-même comme réducteur avec formation d'un éther volatil méthylarsénieux.

Cantoni et Chautemps (1) proposent de séparer l'arsenic de l'antimoine en faisant passer un courant d'air sec à la température ordinaire dans une solution d'acide arsénieux dans HCl à laquelle on a ajouté de l'alcool méthylique. Dans ces conditions, l'arsenic distille complètement en laissant l'antimoine comme résidu.

L'auteur a recherché le moyen d'appliquer ces méthodes à la séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine, particulièrement lorsque ces éléments sont en présence de matières organiques.

L'appareil représenté par la figure ci-contre a été trouvé très satisfaisant pour effectuer l'opération ; il se compose d'un ballon



de distillation d'environ 300 cc., portant un large col de 4 centim. à peu près de diamètre et de 8 centim. de longueur, dans lequel pénètre, pour arriver presque jusqu'au fond du ballon, un tube qui sert à amener HCl. Le ballon est muni d'un tube à dégagement A, d'un centimètre environ de diamètre intérieur et dont l'inclinaison sur le col est de 60° pour éviter tout entraînement de liquide pendant la distillation. A l'opposé du tube A, le col du ballon porte une petite tubulure B, d'un centim. de diamètre et de 2 centim. de longueur, destinée à l'introduction des substances sou-

mises à l'analyse et aussi à supporter un entonnoir à robinet qui y est fixé soit par un bouchon de liège, soit par un joint rodé et qui sert à introduire, s'il est nécessaire, de l'alcool méthylique pendant la distillation.

Le tube A, qui est recourbé vers le bas, est réuni par un joint rodé avec un réfrigérant de Liebig dans une position telle que le ballon de distillation se trouve placé un peu obliquement par rapport au réfrigérant. Le tube de condensation, d'un diamètre de 1 centim. environ et d'une longueur de 40 centim., pénètre dans l'un des deux trous d'un bouchon de liège placé sur une fiole conique d'un litre de capacité. Dans l'autre trou du bouchon se trouve ajusté un tube rempli de billes de verre ; le manchon du réfrigérant doit posséder une longueur d'au moins 17 centim.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 213.

Plusieurs essais ont été faits en suivant les indications proposées par Cantoni et Chautemps, mais la méthode indiquée par ces chimistes n'a aucune valeur, car, dans les conditions décrites par eux, une petite quantité seulement d'acide arsénieux distille, même lorsqu'on fait passer le courant d'air sec pendant quatre heures.

Des résultats plus satisfaisants ont été obtenus, en suivant la méthode de Friedheim et Michaelis, avec 0gr.20 d'acide arsénieux, mélangé avec 50 cc. d'alcool méthylique dans le ballon de distillation ; le mélange, saturé de gaz HCl, a été chauffé au bain-marie, et la distillation a été répétée deux fois avec 50 cc. d'alcool méthylique, en maintenant un petit courant ; on a obtenu les résultats suivants :

1° Le résidu restant dans le ballon, traité par l'eau et H<sub>2</sub>S ; n'accusait plus la présence de l'arsenic ;

2° Le distillatum, au contraire, dilué avec de l'eau et traité par H<sub>2</sub>S, donnait l'arsenic à l'état de sulfure, lequel était lavé à l'eau chaude, puis avec l'alcool, ensuite avec un mélange de sulfure de carbone et d'alcool, enfin avec de l'eau chaude ; après séchage à l'étuve à 105-110°, il était finalement pesé.

Une expérience faite avec 0 gr.20 d'acide arsénieux et 0gr.20 d'oxyde d'antimoine montra que, dans le distillatum, il se trouvait 0gr.02 d'oxyde d'antimoine (1). Dans ces conditions, cette méthode n'était donc pas applicable à la séparation quantitative de l'antimoine d'avec l'arsenic.

De nombreux essais faits par l'auteur pour résoudre cette difficulté lui ont montré que la volatilisation de l'acide arsénieux dans les vapeurs d'alcool méthylique était considérablement augmentée par l'addition de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> concentré ou d'acide phosphorique avant la distillation et que ni l'acide arsénique ni l'oxyde d'antimoine ne distillaient dans ces conditions ; le seul inconvénient résidait dans la difficulté d'enlever les dernières traces d'arsenic, ce qui ne pouvait être obtenu qu'en employant une grande proportion d'alcool méthylique.

D'après l'auteur, une séparation complète est possible en prenant un mélange d'alcool méthylique et des deux oxydes, en additionnant ce mélange d'une quantité suffisante de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, puis saturant le tout de gaz HCl pendant un certain temps, enfin procédant à la distillation tout en maintenant un courant gazeux d'HCl ; dans ces conditions, tout l'arsenic distille complètement, et l'antimoine retenu par SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> reste entièrement dans le résidu.

Les résultats suivants montrent la valeur de la méthode : 0gr.08 d'acide arsénieux et 0gr.08 d'oxyde d'antimoine sont mé-

(1) Pour rechercher l'antimoine dans le mélange des deux sulfures, on fait digérer ceux-ci avec HCl concentré ; on filtre et l'on dilue le filtratum, qu'on traite ensuite par H<sub>2</sub>S.

langés dans le ballon de distillation avec 30 cc. d'alcool méthylique et additionnés d'un mélange de 6 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ) avec 20 cc. d'alcool méthylique; on introduit du gaz  $\text{HCl}$  pendant 10 minutes dans le ballon, lequel est, au bout de ce temps, chauffé au bain-marie; le distillatum est recueilli dans la fiole conique après qu'on a eu soin d'humecter d'eau les perles de verre. La distillation est répétée deux fois avec 50 cc. d'alcool méthylique. L'arsenic contenu dans le distillatum a été précipité par  $\text{H}^2\text{S}$ , lavé et pesé; son poids a été de 0gr.0796 calculé en  $\text{As}^2\text{O}^3$ ; aucune trace d'antimoine n'a été retrouvée dans le précipité.

Cet essai a été répété en employant 0 gr.20 d'acide arsénieux, 0 gr.20 d'oxyde d'antimoine et 8 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ); on a retrouvé 0 gr.20 d'acide arsénieux.

Dans ce dernier essai, les conditions d'expérience ont été les mêmes que dans le premier, sauf que l'arsenic a été déterminé dans le distillatum au moyen de l'iode, après addition de bicarbonate de soude.

2 gr. d'oxyde d'antimoine, 0 gr.1 d'acide arsénieux ont été mélangés avec 15 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ) et 50 cc. d'alcool méthylique; la distillation a été répétée avec 50, 50, 20 et 20 cc. d'alcool méthylique, jusqu'à ce que, sur une portion du distillatum,  $\text{H}^2\text{S}$  ne donne plus de précipité; on a retrouvé 0 gr.1002 d'acide arsénieux, et le précipité d'arsenic obtenu ne contenait pas d'antimoine.

3 gr. d'oxyde d'antimoine, 0 gr.10 d'acide arsénieux sont mélangés avec 15 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ) et 50 cc. d'alcool méthylique; la distillation a été répétée comme précédemment; on a retrouvé 0 gr.101 d'acide arsénieux; mais dans ce cas il a été entraîné de l'antimoine.

L'application de cette méthode à la séparation de l'acide arsénique d'avec l'antimoine a été ensuite étudiée. Il a été reconnu que l'arsenic à l'état d'acide arsénique peut être complètement volatilisé si l'on a soin d'ajouter au mélange un agent réducteur tel que le chlorure ferreux. Les essais suivants montrent les résultats obtenus pour le dosage de l'acide arsénique, et en même temps les bons résultats obtenus pour la séparation des autres métaux précipitables par  $\text{H}^2\text{S}$  autres que l'antimoine.

0 gr.06 d'acide arsénique; 0 gr.05 d'oxyde d'antimoine, 0 gr.04 d'oxyde de bismuth, 0 gr.03 de chlorure mercurieux, 0 gr.03 de chlorure mercurique et 3 gr. de chlorure ferreux sont introduits dans l'appareil à distillation avec 50 cc. d'alcool méthylique; on ajoute au mélange 10 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ), et l'on fait passer un courant d' $\text{HCl}$ , qu'on maintient pendant la distillation; celle-ci est répétée deux fois avec 50 cc. et deux fois avec 20 cc. d'alcool méthylique; le distillatum a été saturé d' $\text{H}^2\text{S}$ , et le précipité de sulfure d'arsenic a été lavé, séché et pesé comme plus haut. Le

poids de  $\text{As}^2\text{O}^5$  trouvé a été de 0 gr.0596. Le sulfure d'arsenic était exempt d'antimoine, de bismuth et de mercure.

0 gr.10 d'acide arsénique, 2 gr. d'oxyde d'antimoine sont traités dans l'appareil avec 15 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ), 50 cc. d'alcool méthylique et 5 gr. de chlorure ferreux; le gaz chlorhydrique traversait l'appareil pendant la distillation, laquelle a été répétée deux fois avec 50 cc. et deux fois avec 20 cc. d'alcool méthylique. Le poids d' $\text{As}^2\text{O}^5$  trouvé a été de 0 gr.0998, et aucune trace d'antimoine n'a été entraînée.

Ces essais montrent que la méthode est applicable dans certaines conditions à la séparation quantitative de l'arsenic d'avec l'antimoine et d'avec les autres métaux.

Avant de donner les conditions exactes dans lesquelles il faut se placer pour que cette méthode donne des résultats exacts, il est essentiel de démontrer l'influence de l'eau sur la volatilisation du chlorure d'antimoine; 1 gr. d'oxyde d'antimoine a été mélangé avec 10 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ) et 50 cc. d'eau; du gaz  $\text{HCl}$  a été introduit dans le mélange pendant 50 minutes environ et aussi pendant la distillation; le distillatum, traité par  $\text{H}^2\text{S}$ , a donné un précipité appréciable de sulfure d'antimoine.

Cette expérience montre que les substances employées pour cette méthode doivent être suffisamment exemptes d'eau, car, en présence de cette dernière,  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ne retient pas complètement l'antimoine.

En général, il faut 10 cc. de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  ( $D = 1,84$ ) lorsque la proportion d'antimoine à l'état d'oxyde ne dépasse pas 1 gr., tandis qu'il faut au moins 15 cc. de ce même acide lorsque la proportion d'oxyde d'antimoine se rapproche de 2 gr.

Quand à l'alcool méthylique, 50 cc. peuvent être considérés comme un maximum, en tenant compte toutefois qu'il ne faut pas employer, pour un essai, une teneur d'acide arsénieux supérieure à 0 gr.20; en se conformant à ces données, on peut être certain que la première distillation des 50 cc. d'alcool méthylique entraîne 60 p. 100 de l'arsenic; que la deuxième distillation avec 50 cc. entraînent le reste de l'arsenic et que les deux autres distillations avec 20 et 20 cc. d'alcool méthylique sont amplement suffisantes pour enlever les dernières traces d'arsenic.

L'alcool méthylique à employer doit être l'alcool méthylique pur; le produit commercial ne donne pas de bons résultats; il en est de même de l'alcool éthylique, qui ne permet pas une volatilisation aussi rapide de l'arsenic.

L'auteur a recherché si la méthode qui vient d'être décrite donne des résultats satisfaisants en présence de matières organiques. Il a constaté que, si l'arsenic n'est pas intimement combiné avec une matière organique, la destruction de celle-ci n'est pas indispensable; mais les substances à traiter doivent être parfaitement sèches.

L'expérience suivante donne une idée des résultats qu'on peut obtenir.

20 gr. de biscuit pulvérisé sont introduits dans l'appareil ; on les additionne de 0 gr. 40 d'acide arsénieux et de 0 gr. 40 d'oxyde d'antimoine ; enfin on ajoute à ce mélange 50 cc. d'alcool méthylique préalablement mélangés avec 8 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Le gaz HCl fut amené dans le ballon pendant 10 minutes, puis celui-ci fut chauffé au bain-marie, tout en continuant le passage du courant d'HCl. La distillation fut répétée deux fois avec 50 cc. d'alcool méthylique, et deux fois avec 20 cc. de ce même alcool. Dans le distillatum l'arsenic fut précipité par  $\text{H}^2\text{S}$ , et le poids trouvé de celui-ci, calculé en  $\text{As}^2\text{O}^3$ , fut de 0 gr. 0986.

L'auteur a eu l'occasion de faire la recherche de l'arsenic dans le foie d'un malade qui avait été traité par le salvarsan ; après quelques essais non satisfaisants, il adopta la marche suivante, qui lui donna toute satisfaction.

98 gr. de foie furent traités par 40 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1,4$ ) et détruits à la manière ordinaire avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ; la masse charbonneuse obtenue fut introduite dans l'appareil avec 50 cc. d'alcool méthylique et environ 5 gr. de chlorure ferrique. Le gaz HCl fut introduit dans le mélange, et le ballon fut chauffé au bain-marie. La distillation fut répétée deux fois avec 50 cc. d'alcool méthylique et deux fois avec 20 cc. du même alcool ; le distillatum, saturé de  $\text{H}^2\text{S}$ , donna un précipité de sulfure d'arsenic, lequel fut purifié par dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation. Finalement, le sulfure d'arsenic, dissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$ , donna une solution qui fut précipitée par la mixture magnésium, et l'arsenic fut pesé à l'état de pyroarséniate de magnésic. Le poids d'acide arsénieux trouvé, pour 100 gr. de foie, fut de 3 milligr. 1. Le résidu resté dans le ballon ne contenait plus d'arsenic.

Ce résultat fut confirmé dans une autre portion de foie qui avait été traitée par la méthode usuelle, et cela par un autre expérimentateur, qui trouva, pour 100 gr. de foie, 3 milligr. 3 d'acide arsénieux.

H. C.

---

**Recherche qualitative du thallium.** — MM. S. TANATAR et S. PETROFF (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 719).

— Le nitrite de cobalt et de soude [ $\text{NaCo}(\text{AzO}^2)^2$ ], qui est un sel très soluble, donne, avec les sels de thallium, un précipité rouge formé de cristaux très fins, qui n'est soluble que dans 10.000 parties d'eau ; inversement, on peut employer cette réaction pour déceler le cobalt, si, à une solution de celui-ci, on ajoute du nitrate de sodium, de l'acide acétique et du nitrate de thallium.

A. B.

---

**Sur l'attaque de la chromite.** — M. TH. ST. WARUNIS (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 480). — Parmi les méthodes

connues, l'auteur trouve que les deux meilleures sont : 1<sup>o</sup> la fusion au peroxyde de sodium ; 2<sup>o</sup> la fusion avec le peroxyde de sodium d'abord seul, puis avec un mélange de peroxyde et de carbonate de sodium. Si ces attaques laissent un résidu non attaqué, on fond celui-ci à nouveau, et l'on réunit la deuxième solution à la première. Les deux méthodes, qui fournissent le chrome à l'état de chromate et qui, par acidification de la solution alcaline par  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , ne donnent aucune substance oxydante ou oxydable, permettent de doser directement par titrage le chrome dans cette solution acidifiée.

Pour les minerais qui sont difficilement attaquables et qui, dans les méthodes ci-dessus, ne donnent pas une solution complète dès la première fusion, l'auteur recommande le mode opératoire ci-après : 0gr.3 à 0gr.4 de substance, pulvérisée aussi finement que possible, sont mélangés intimement dans un creuset d'argent avec un mélange de 4 gr. de peroxyde de sodium et 0gr.5 de nitrate de potassium, puis recouverts de 4 à 5 gr. du même mélange ; on chauffe avec la plus grande prudence en élevant progressivement la température ; lorsque la déflagration et la forte mousse sont passés, ce qui exige quelques minutes, on élève progressivement la flamme du Bunsen, et l'on pousse jusqu'au rouge clair, qu'on maintient pendant  $\frac{1}{4}$  d'heure ; à ce moment, le produit fondu doit être agité souvent avec un fort fil d'argent.

Le culot refroidi est dissous complètement dans l'eau bouillante et traité à la façon habituelle. E. S.

---

**Identification du sesquioxyde de chrome insoluble dans les acides.** — M. U. JANKOWITSCH (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 483). — Comme le sesquioxyde de chrome fortement calciné est absolument insoluble dans les acides, on l'identifie en le transformant en chromate par fusion avec le carbonate de sodium ou de potassium sur une lame de platine. On peut obtenir cette transformation plus simplement en arrosant le sesquioxyde de chrome avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré et ajoutant un peu de minium ; on chauffe modérément et on laisse reposer pendant quelques minutes. On peut reconnaître très nettement la couleur jaune du chromate de plomb qui se forme. E. S.

---

**Recherche qualitative du zinc.** — MM. FF. WERNER (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 481). — Le sulfure de zinc, dissous dans  $\text{HCl}$ , est précipité par le ferrocyanure de potassium à l'état de ferrocyanure de zinc ( $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Zn}^2$ ). Pour avoir la certitude qu'on a bien affaire à du ferrocyanure de zinc, on ajoute de l'eau de brome au précipité ; il se forme un produit d'oxydation jaune foncé. Cette réaction demande à être exécutée avec soin. E. S.

**Dosage électrolytique du molybdène.** — MM. A. FISCHER et J. WEISE (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 537). — Le molybdène se dépose à la cathode à l'état d'hydrate d'oxyde sous forme de précipité noir foncé faiblement brillant. L'opération présente certaines difficultés, et les auteurs en ont entrepris l'étude méthodique; les résultats obtenus se rapportent à l'électrolyse de solutions pures de molybdate de sodium et d'ammonium.

Pour la pesée, l'hydrate doit être desséché et transformé en trioxyde, ce qui exige un chauffage à 400° minimum; les auteurs préconisent, pour ce chauffage, un four électrique à résistance; la précipitation ayant eu lieu dans une capsule de platine, il est facile, après lavage, de porter le précipité à la température indiquée. Le trioxyde obtenu n'est pas absolument blanc; il est gris, avec une teinte tirant sur le vert. Avec le dispositif Classen, la précipitation du molybdène correspondant à 0 gr. 12-0 gr. 20 de MoO<sup>3</sup>, il faut 0,02 à 0,03 amp. sous 1,8 à 2 volts pendant 14 heures, en commençant avec un électrolyte porté à 75°; la précipitation est bien complète. On peut titrer le trioxyde de molybdène redissous dans une liqueur alcaline titrée; les auteurs recommandent comme indicateur le tournesol, de préférence à la phénothaléine.

La précipitation rapide indiquée par Exner, Wherry et Smith (anode rotative à 300-400 tours par minute, 4 ampères et 16 volts pendant 30 minutes, l'électrolyte contenant 1 gr. de sulfate de potassium et 2 cc. de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> au 1/10 pour 0 gr. 12 d'hydrate d'oxyde) n'a pas donné de résultats satisfaisants. Les résultats sont exacts si l'on remplace SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par HCl (D = 1,19), dont on emploie de 0 cc. 20 à 0 cc. 33 pour 0 gr. 15 à 0 gr. 20 de MoO<sup>3</sup>; 3,5 à 4 ampères, 18 à 20 volts, 600 à 800 tours de l'anode; température de départ 20°; durée 25 minutes. Si l'on abaisse l'intensité du courant à 2,5 ampères, l'électrolyse doit durer 35 minutes. Une augmentation légère de la dose d'acide a une tendance à donner des résultats plus faibles; une augmentation importante accentue nettement le défaut de précipitation.

Lorsqu'on veut précipiter des quantités importantes de molybdène, les résultats ne sont plus exacts à cause de la transformation imparfaite de l'hydrate en trioxyde par le simple chauffage; on a cherché à obtenir un meilleur résultat en faisant précéder le chauffage d'une oxydation par AzO<sup>3</sup>H; les résultats sont améliorés, mais ne sont pas encore tout à fait exacts.

E. S.

---

**Sur les échantillonnages industriels et commerciaux.** — Enquête faite par la section de chimie analytique du *Verein deutscher Chemiker*; résultats présentés à la réunion de Freiburg i. B., mai 1912 (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1240).

W. Frésenius communique les réponses faites à cette enquête. La première émane du *Verein deutscher Eisenhüttenleute* et traite séparément des matières premières et des produits en cours de fabrication. W. Schæfer (*Rheinhausen*) a traité la question *matières premières* d'une façon très générale; nous ne retiendrons que l'essentiel de ses indications, le détail de l'organisation et des manipulations étant connu. Il commence par signaler l'importance qu'acquiert le résultat d'une analyse qui peut se rapporter à un lot de minerai de fer de 10.000 tonnes, ce qui est fréquent à l'heure actuelle; une différence de 1 p. 100 dans la teneur en fer équivaut à 5.000 francs. Il ne peut pas y avoir, pour l'échantillonnage des minerais, un protocole applicable à tous les cas, car la nature des minerais et des chargements varie considérablement; l'opération est d'autant plus facile que la marchandise est plus fine. Pour les *minerais*, les *scories*, les *résidus de pyrites*, etc., on ne prend généralement pas moins de 1 kg. par tonne; si l'on est fixé sur l'homogénéité satisfaisante du produit, on peut descendre au-dessous de 1 p. 1000; pour des minerais inconnus, il faut prélever davantage. Que l'arrivage ait lieu par wagons ou par bateaux, il faut prélever pendant le cours du déchargement; il faut absolument éviter les prélèvements sur tas, car il est à peu près impossible de prélever ainsi un échantillon moyen. Si le lot est contenu dans un seul wagon, on prend toute la marchandise qui se trouve entre les deux portes, ou bien on prend à différents endroits du chargement, en allant jusqu'au fond et en rejetant la partie superficielle.

Si l'on doit doser l'humidité, on choisit pour cela les premières parties fournies par le broyage; si l'on n'opère le prélèvement pour ce dosage que lorsque le broyage est déjà avancé, il peut se faire qu'une portion notable de l'humidité se soit déjà évaporée.

On peut, par exemple, prendre, comme échantillon, une pelletée sur 10 ou 20; si le lot est chargé sur un grand nombre de wagons, on peut prélever sur un wagon tous les deux, trois ou quatre wagons. Sur le steamer, on ne commence généralement à prélever que quand une partie du chargement est déjà enlevée sur toutes les cales. Il faut s'astreindre à prélever dans le même échantillon les mêmes proportions de parties grosses, moyennes et fines que celles qui constituent le chargement. Si plusieurs bateaux sont chargés du même lot, les échantillons déjà broyés et réduits sont mélangés en proportions conformes aux poids respectifs des chargements. On peut encore convenir que chaque dixième ou vingtième benne sera prise pour échantillon et la mettre de côté en totalité; malheureusement ce procédé, qui est très exact, est très long et très coûteux et ne peut être employé qu'exceptionnellement.

Il faut naturellement disposer d'un atelier de broyage mécanique; des usines modernes qui reçoivent annuellement 1 million

300.000 tonnes de minerais ont à broyer pour échantillonnages au moins 1.500 tonnes.

Un autre procédé, fréquemment employé dans les ports, consiste à établir les proportions de gros, moyen et fin et de prélever séparément les mêmes proportions en cassant des gros morceaux pour n'en prendre qu'une partie et opérer sur un plus grand nombre ; il offre des difficultés, l'appréciation des proportions étant difficile à faire à la vue. L'auteur cite le cas d'une contestation dans laquelle la différence de titre entre deux échantillonnages d'un lot de 4.000 tonnes atteignait 4p. 100 de fer ; la cause de cette différence provenait de ce que les gros morceaux contenaient des noyaux de stériles.

Il est quelquefois nécessaire de prendre sur un chargement un échantillon qui doit être analysé rapidement pour être fixé sur la qualité du produit et pouvoir éventuellement le refuser. On ne peut généralement pas, dans ce cas, prendre une grande quantité, et il faut être très prudent, car on a souvent constaté que la composition n'est pas la même dans les couches inférieures que dans les couches supérieures.

Les indications qui précèdent s'appliquent aussi aux *charbons* et aux *cokes* ; c'est pour ces derniers que l'échantillonnage est le plus difficile ; le procédé le plus recommandable consiste à prendre une quantité de morceaux entiers en tenant compte de la proportionnalité des grosseurs ; on ne peut pas prendre les morceaux les plus petits, car la teneur en cendres est très variable. Si l'on doit déterminer l'humidité, il faut observer que, selon les conditions atmosphériques, la partie supérieure peut être plus sèche ou plus humide que la moyenne de l'ensemble. Il faut aussi éviter de broyer le coke sur des plaques de fer ordinaires, car on peut fausser ainsi très sensiblement les dosages des cendres ; on doit n'employer que des plaques en acier durci ou des mortiers de porcelaine.

Pour échantillonner les *matériaux réfractaires*, on se borne généralement, en raison de la valeur des pièces, à prendre sur un petit nombre seulement. Comme on doit souvent faire un essai de résistance à la compression, on peut utiliser les fragments qui en résultent pour faire l'analyse et l'essai pyrométrique. Les morceaux destinés à l'analyse doivent être débarrassés de la croûte extérieure, dont la composition est toujours plus ou moins modifiée par la cuisson. La pulvérisation de l'échantillon ne doit se faire que dans des mortiers d'agate ou de porcelaine, à l'exclusion des plaques ou mortiers en fer ; on peut, sans cette précaution, introduire jusque 3,5p. 100 de fer dans un échantillon ; on utilise souvent la poudre qu'on obtient en frottant l'un contre l'autre deux morceaux de la matière réfractaire étudiée.

Lorsque l'échantillon moyen doit être divisé en plusieurs parties, il convient de pousser le broyage assez loin pour que le

produit soit prêt pour l'analyse, sauf un séchage pour le ramener à un état bien déterminé ; on a souvent observé des différences d'échantillons à autres quand cette précaution n'est pas observée, notamment pour des coques.

L'échantillonnage de l'*acide sulfurique* pour fabrication du sulfate d'ammoniaque doit se faire avec un siphon qu'on enfonce lentement jusqu'au fond de la citerne, car les différentes couches sont souvent hétérogènes. Même observation pour le *goudron*, qui, à différentes hauteurs, peut avoir des teneurs variables en carbone libre, brai et eau.

E. Corleis (*Essen-Ruhr*) a traité l'échantillonnage des *produits en cours de fabrication*. Leur prélèvement dans les hauts-fourneaux offre relativement peu de difficultés. Il est facile d'obtenir un bon échantillon moyen des *fontes grises* en forant les surfaces fraîchement cassées de différentes gueuses à divers endroits ; il faut seulement éviter de laisser se perdre les petites particules légères de graphite. Pour les *fontes blanches*, *ferro-silicium*, *ferro-manganèse*, on obtient un bon échantillon en détachant une série de fragments.

Par contre, les produits obtenus par les procédés électriques offrent à l'échantillonnage de sérieuses difficultés.

Les envois correspondent à toute une série de petites coulées dont les teneurs sont très variables ; on peut constater des différences de 10 p. 100 ; quelquefois il y a des différences dans la même coulée. L'échantillonnage est encore rendu plus difficile par le conditionnement : fûts, tambours en tôle ou caisses ; il est absolument indispensable de faire pour ce genre de produits des échantillonnages contradictoires.

Dans la discussion de ces prescriptions, on a attiré l'attention sur les difficultés particulières du dosage de l'eau dans la *limonite*, dosage pour lequel il faut éviter une durée de dessiccation trop courte. On a aussi signalé les séparations de parties lourdes, qui, pendant le transport par chemin de fer, s'accablent au fond des wagons et doivent être aussi échantillonnées.

On a encore insisté sur les précautions à prendre dans la préparation des flacons à distribuer aux deux parties intéressées, pour que leur contenu soit absolument identique, et l'on a conseillé, au lieu de l'analyse arbitrale, l'analyse contradictoire par les chimistes des parties.

Schröder (*Völklingen*) donne les indications suivantes pour les minerais de fer et de manganèse ; il s'agit, dans ce cas, du contrôle des minerais produits par une mine dépendant de la forge. On prélève environ 500 kg. pour un bateau de 280 tonnes, et cela sur tas ; lorsqu'il y a différentes grosseurs, on prend de chacune d'elles proportionnellement ; ce sont les parties fines qui ont le plus d'influence sur la variation de composition.

On broie cet échantillon pour réduire le tout à 40 millimètres ;

on fait un gâteau dont on prend deux quarts opposés, qu'on réduit à nouveau au bocard ; on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait un échantillon d'environ 10 kg. Au moyen d'un broyeur à cylindres, on réduit à 2 millimètres, puis successivement jusqu'à obtenir 100 gr. de produit fin, qu'on broie et qu'on tamise à la toile de 23 mailles au centimètre.

Pour l'humidité, on sèche 1 kg. de la partie fournie par le broyeur à cylindres.

Pour les échantillonnages contradictoires, on réserve deux à trois wagons par rame de 200 tonnes ; au tas obtenu on enlève une section d'environ 50 centim. jusqu'au milieu, et tout ce qu'on retire ainsi constitue la prise d'échantillon, qu'on réduit comme ci-dessus.

A. Müller (*La Haye*) indique le mode opératoire suivant pour l'échantillonnage dans les ports ou à l'arrivée aux usines. Les agents des parties se mettent d'abord d'accord sur les proportions de gros, de moyen et de fin ; on prélève ensuite cinq pelles à main de minerai par 100 tonnes ; on prend directement des parties fines et moyennes, et l'on casse des blocs pour avoir en petits fragments la partie proportionnelle au gros. On réduit tout l'échantillon à 4 millimètres pour la prise d'essai destinée à déterminer l'humidité ; le reste est séché et broyé pour établir l'échantillon de qualité.

Th. Wetzke signale que la détermination des proportions de gros, moyen et fin dans le minerai ne peut être faite une fois pour toutes au début d'un chargement ; il est nécessaire de les vérifier plusieurs fois. La quantité à prélever varie selon la marchandise ; lorsque l'homogénéité est reconnue satisfaisante, il suffit de prendre 0,1 p. 1000 ; dans d'autres cas, il faut aller jusqu'à 0,25 à 0,50 p. 100. On doit broyer en tamisant successivement sur cinq toiles et réduire l'échantillon entre chaque tamisage, de façon que le dernier fournisse le produit en poudre à mettre en flacons.

Nissenson (*Stölberg*) a traité de l'échantillonnage très délicat des *minerais de zinc*, dont la valeur est, on le sait, très élevée en raison de la richesse à laquelle les procédés de concentration permettent d'amener les minerais livrés par les mines.

On prélève 2 p. 100 pendant le déchargement ; alternativement l'agent de l'acheteur et celui du vendeur choisissent une corbeille sur 50, et cela au hasard et avant qu'elle ait pu arriver à leur vue. Chaque corbeille est mise dans une caisse étanche et envoyée au local où se fait le travail de réduction et de broyage ; un double cadénassage de la caisse en assure l'inviolabilité.

Chaque prélèvement est broyé sur une plaque métallique, afin d'avoir des morceaux de la grosseur d'une noix ; on mélange ; on fait un gâteau plat, de forme carrée ; et, au moyen d'une pelle

à main, on prélève, en faisant deux lignes en croix, 10 kilos de minerai; ces 10 kilos sont broyés pour arriver à 5 millimètres, mélangés et étendus; on prélève 1 kg. comme ci-dessus, et l'on met à part ce prélèvement dans une caisse en zinc; il doit servir pour le dosage de l'humidité; le reste, 9 kg., est placé dans un autre récipient et sert à la constitution de l'échantillon de qualité.

Pour l'humidité, on réunit tous les prélèvements faits au cours d'une journée comme il est dit ci-dessus; on mélange; on prélève 1 kg., qu'on broie dans un mortier de fer, et l'on tamise à 1 millimètre; le dosage s'effectue au laboratoire de l'acheteur, le soir même ou au plus tard le lendemain matin; si l'on opère parallèlement, les écarts des deux chiffres qui servent à établir la moyenne ne doivent pas être supérieurs à 0,2 p. 100.

A la fin du déchargement, on établit l'humidité moyenne d'après les tonnages et les dosages.

Chaque jour le minerai prélevé pour qualité est mélangé et réduit comme il est dit ci-dessus à 1/2 kg. On établit ainsi un échantillon pour 300 tonnes, deux pour 500 tonnes, trois pour 800 tonnes et quatre pour plus de 800 tonnes. Ces échantillons sont mélangés proportionnellement, broyés et tamisés à 1 millimètre, et, après nouveau mélange, on constitue les échantillons définitifs pour analyse.

Les prélèvements à l'usine des minerais bruts et ouvrés s'inspirent des mêmes formes que celles que nous venons d'exposer.

Bayerlein (*Essen-Ruhr*) a traité de la réception des *minerais d'étain, des pâtes, des déchets de fer blanc, des tôles désétamées*, etc. Les minerais d'étain présentent entre eux des différences telles qu'on ne peut pas donner de prescription bien fixe pour leur échantillonnage. Dans tous les cas, il faut observer que, pendant le transport, il s'effectue un classement grossier; la gangue a un poids spécifique de 2 à 3; le minerai proprement dit 6,8 à 7. Ce classement s'effectue également lorsqu'on veut établir un tas conique avec ces produits. Il vaut mieux établir un cercle de 25 à 30 centim. d'épaisseur, tracer deux diamètres perpendiculaires et prélever ensuite à droite et à gauche de ces deux lignes et au centre avec une pelle. S'il est nécessaire, on broie ce prélèvement, et, après mélange, on en prépare les flacons de l'échantillon définitif.

Les pâtes d'étain sont constituées par de l'hydrate d'oxyde obtenu en précipitant par l'eau les bains de chlorure ayant servi à la charge des soies; elles sont expédiées en fûts et contiennent environ 80 p. 100 d'eau. Il faut échantillonner à la vidange des fûts.

Les déchets de fer étamé et boîtes à conserves livrés aux usines de désétamage sont livrés en vrac, en balles comprimées, en sacs ou en fûts; on ouvre tous les fûts et sacs et une balle sur cinq ou dix selon leur poids. On prélève 50 à 100 mgr. de déchets

par wagons, en s'efforçant de prendre de toutes les qualités et proportionnellement. Ce premier échantillon est réduit à 10-20 kgr., qu'on découpe en petits morceaux ; on mélange, et l'on en prend de une à trois fois 3 kilogr., qu'on dissout dans 15 kilogr. d'HCl ; on dilue à un certain poids avec de l'eau, et l'on prélève une partie de cette solution pour doser l'étain.

Les *tôles désétamées* sont mises en balles de 70 kilogr. pour les livrer aux aciéries ; on en prélève 10 à 20 kilogr. par wagon pour dosage de l'étain comme ci-dessus.

Le *chlorure de zinc fondu*, livré en tambours de 500 kilogr., est coulé à 280-300° et soigneusement emballé en raison de ses propriétés hygroscopiques. Il est absolument impossible d'obtenir un échantillon moyen en prélevant des fragments des masses sans refondre aussitôt cet échantillon à 280-300°. Le seul procédé d'échantillonnage consiste à prélever sur chaque cylindre une portion de 200 gr. environ du produit au moment de la coulée ; on réunit les échantillons de plusieurs cylindres ; on refond à 280-300°, afin de faire un produit homogène, et c'est sur ce mélange qu'on dose le zinc. Comme il y a fréquemment, pour ce produit, des contestations sur le titre en zinc, l'auteur estime qu'il serait indispensable de faire établir un protocole type pour sa réception ; d'autres produits sont dans le même cas : alcalis caustiques, sulfures de sodium, chlorure de calcium, et la question intéresse beaucoup d'industriels.

*Scories de galvanisation, résidus contenant du zinc métallique et du chlorure de zinc.* — On en prélève 30 à 50 kilogr. par wagon ; on écrase, et l'on sépare le zinc métal ; on pèse les deux parties, et l'on en fait deux échantillons séparés ; pour l'analyse, on prend des parties aliquotes pour reconstituer 50 gr. du produit original en vue du dosage du zinc ; on y trouve de 5 à 15 p. 100 de zinc métal et 50 à 65 p. 100 de zinc total.

W. Frérenius termine cet exposé par quelques remarques ; il attribue une grande importance à la séparation des parties fines, moyennes et grosses et à la façon dont on prélève les fragments des gros morceaux.

Il estime que la façon dont on opère dans les usines est plus rationnelle que les méthodes appliquées dans les ports.

Enfin, il relève l'opinion émise au cours de la discussion sur l'opportunité de ne sceller *qu'un seul échantillon* en raison des différences qui peuvent encore exister à la dernière division de cet échantillon ; ces différences ne sont pas rares, et on les attribue à tort aux méthodes d'analyse ou à leur exécution.

E. S.

---

**Recherche de petites quantités de bicarbonate en présence de grandes quantités de carbonate neutre.** — M. R. T. HASLAM (*Journ. of amer. chemical Society*,

1912, p. 822). — Le carbonate qu'on suppose contenir du bicarbonate est dissous dans de l'eau récemment bouillie ; on ajoute à la solution un excès de chlorure de calcium. S'il existe du bicarbonate, celui-ci, transformé en bicarbonate de chaux, reste en solution avec l'excès de chlorure de calcium ; au bout de 5 minutes, on filtre une portion de la solution pour la débarrasser du carbonate de chaux, et quelques gouttes d'ammoniaque sont ajoutées au filtratum ; il se produit un précipité plus ou moins abondant suivant la proportion de bicarbonate présent.

Lorsque la proportion de bicarbonate est très faible, le précipité ne se produit qu'au bout d'une dizaine de minutes. On peut identifier 0,1 p. 100 de bicarbonate de sodium dans du carbonate neutre de sodium en opérant comme il vient d'être dit.

La présence des sels ammoniacaux modifient les résultats en raison de la solubilité non négligeable du carbonate de chaux dans les solutions de ces sels.

H. C.

---

**Le « metrogas », appareil pour le dosage de l'azote dans le gaz d'éclairage** — M. E. V. EVANS (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1912, p. 1308, d'après *J. of Gaslight et Water Supply*, 1911, p. 819).

— Ce dosage est souvent nécessaire, particulièrement pour les fours à grand volume, dont les parois de grande surface sont difficiles à tenir étanches. L'appareil proposé est destiné à être mis dans les mains du personnel de la fabrication. Il repose sur la combustion des éléments combustibles sans addition d'air sur l'oxyde de cuivre. Le gaz est mesuré dans une burette, et, après avoir déplacé l'air de l'appareil par l'acide carbonique, on fait passer ce gaz dans un tube en quartz contenant de l'oxyde de cuivre et chauffé au rouge ; on absorbe l'acide carbonique dans une burette contenant de la lessive de potasse, et l'on répète cette combustion plusieurs fois jusqu'à volume constant. La burette de mesurage et celle d'absorption sont entourées d'une chemise d'eau et munies d'un thermomètre. En outre, l'appareil comporte une burette à acide, qui sert à s'assurer que le résidu de la combustion ne contient pas d'autre gaz absorbable que CO<sup>2</sup>.

E. S.

---

**Nouvel antiseptique pour le lait, la crème, etc.** —

M. G. A. STOKES (*The Analyst*, 1912, p. 178). — L'auteur a récemment examiné un certain nombre d'échantillons de lait qui contenaient un nouvel antiseptique vendu sous le nom de *mystin* et consistant en un mélange de nitrite de sodium et de formaldéhyde en solution aqueuse. Par la méthode suivante, on peut retrouver 2 gouttes de cet antiseptique par 100 cc. :

1° Une portion de lait est coagulée avec SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> dilué ; on filtre,

et l'on ajoute au filtratum limpide une petite quantité d'une solution de diphénylamine dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Il se produit une coloration bleu sombre très intense, due à la présence d'un nitrite ou d'un nitrate ;

2° 100 cc. de lait sont acidifiés avec 5 cc. d'acide phosphorique et distillés dans un courant de vapeur d'eau ; 10 cc. de liquide sont distillés dans un égal volume de réactif de Schiff ; il se produit, dans l'espace de cinq minutes, une coloration rose, qui indique la présence de la formaldéhyde.

La *mystin*, ajoutée au lait dans la proportion de 3 cc. par litre, paraît être un excellent conservateur, car, au bout de trois jours, l'acidité développée dans le lait était seulement égale à 0,24 p. 100 d'acide lactique, tandis qu'un même lait, non additionné du conservateur, accusait dans le même temps une acidité en acide lactique égale à 0,69 p. 100.

H. C.

---

**Nouveau réactif de l'acide nitreux.** — M. W. VAUBEL (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 6). — Ce nouveau réactif est basé sur l'observation faite par l'auteur que les sels formés par les acides minéraux avec les amines aromatiques se décomposent en présence des nitrites de telle façon qu'il se produit du diazo-amidobenzol. Pour rechercher les nitrites dans l'eau, on ajoute un peu de chlorhydrate d'aniline. Selon la quantité de nitrite que contient cette eau, il se produit soit un précipité, soit un trouble, soit une coloration jaune. Des recherches comparatives ont montré que la réaction est encore sensible avec 0,00035 p. 100 de nitrite. Seulement, lorsque la concentration est aussi faible, la coloration ne paraît qu'au bout de quelques heures.

A. B.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Vins** (*vins ordinaires, vins mousseux, vins liquoreux et vins de liqueurs*), par U. GAYON, directeur de la station agronomique et œnologique de Bordeaux, et J. LABORDE, directeur-adjoint de la station. 1 vol. de 433 pages, faisant partie de la collection des manuels pratiques d'analyses chimiques publiés sous la direction de MM. BORDAS et ROUX. (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). Prix 7 fr. 50. Ce volume offre aux chimistes le résumé des connaissances actuelles sur l'analyse des vins ; ses auteurs ont pris une part importante à l'élaboration des méthodes analytiques pratiquées en ce moment ; leur compétence est indiscutée ; aussi les experts liront-ils avec intérêt et profit le manuel qu'ils viennent de publier.

Dans le chapitre premier, MM. Gayon et Laborde donnent la définition légale du vin en France et dans les principaux pays étrangers.

Le deuxième chapitre relate les procédés officiels d'analyse des vins adoptés en France. Le chapitre III, qui a une grande ampleur, est relatif à l'analyse complète du vin. Les auteurs ont voulu élargir le cadre un peu étroit de l'analyse officielle. Ils étudient successivement les procédés de dosage des divers éléments. Ils décrivent les dosages de divers corps non indiqués dans les méthodes officielles et dont l'utilité s'impose dans certaines circonstances à l'expert ou au chimiste œnologue.

Le quatrième chapitre comprend l'examen des falsifications dont les vins sont l'objet et les moyens de déceler ces falsifications. Ici les auteurs touchent à la partie la plus délicate de la tâche des chimistes-experts, auxquels nous recommandons vivement la lecture de cet intéressant chapitre.

Enfin, le cinquième chapitre est relatif aux modifications que font subir à la composition des vins les divers agents d'altération. Nous y trouvons une étude sur l'action du *Botrytis cinerea*, qui, suivant les conditions climatiques dans lesquelles il évolue, engendre la pourriture noble, qu'on cherche pour l'obtention des grands vins de Sautesnes, ou la pourriture grise, qu'on cherche à éviter, car elle est une cause de détérioration de la vendange et du vin.

Les auteurs ont placé en appendice les documents législatifs et les documents analytiques. Ces derniers ont été choisis parmi les travaux les plus récents et les plus dignes de confiance.

En résumé, excellent et utile volume pour les chimistes analystes.

---

**L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique**, par P. DUTOIT, professeur de chimie physique, et M. DUBOUX, privat-docent de chimie à l'Université de Lausanne. 1 vol. de 489 pages. (Rouge et Cie, éditeurs, à Lausanne). — Nos lecteurs ont pu lire dans ce recueil les travaux originaux publiés par MM. Dutoit et Duboux sur l'application de la mesure des conductibilités électriques à l'analyse des vins.

Les auteurs ont poussé très avant leurs recherches dans cette voie nouvelle, et ils ont réussi à doser la plupart des substances contenues dans le vin par les méthodes électriques. Ils exposent dans ce volume les résultats de leurs travaux sur cette question, dont nous conseillons vivement la lecture aux chimistes œnologues.

---

**Die chemische Analyse, XIV/XV Band : Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren**, von prof. Dr R. J. MEYER und Dr. O. HAUSER (*Analyse chimique*, tomes XIV et XV ; *Analyse des terres rares et des acides terreux*). — L'ouvrage que vient d'éditer la maison Ferdinand Enke, de Stuttgart, comprend les XIV<sup>e</sup> et XV<sup>e</sup> tomes d'une série consacrée à l'étude détaillée des méthodes d'analyses. Le sujet traité concerne l'analyse des terres rares ; les auteurs se sont placés au point de vue pratique, ayant personnellement étudié cette question pendant de longues années, ce qui leur a permis de faire un choix judicieux entre les méthodes d'analyse décrites jusqu'à ces derniers temps. Ils ont pu ainsi laisser de côté les méthodes ne présentant aucun intérêt pratique, évitant au chi-

miste la peine de faire ce choix lui-même et de dépenser ainsi inutilement beaucoup de temps.

Les différents articles parfaitement classés et les méthodes clairement décrites font de cet ouvrage un guide précieux entre les mains du chimiste. Il est de plus orné de quatorze figures et contient trente et un tableaux des plus intéressants. Il est divisé en deux parties : la première concerne les recherches qualitatives, et la deuxième les séparations et dosages des éléments. Cet ouvrage est réellement indispensable dans le plus grand nombre des laboratoires, étant donné les applications si importantes des terres rares.

N. B.

---

**La teinture du coton**, par E. SERRE, professeur à l'École pratique de commerce et d'industrie de Roanne. 1 vol. de 292 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix 5 fr. — Cet ouvrage expose avec détails la technique de la teinture du coton. Il débute par une étude de l'eau et des divers produits utilisés en teinture : acide sulfurique, soude caustique, sulfure de sodium, chlorure de calcium, chlorure de chaux, savon, etc. Il précise les caractères des principaux sels employés en teinture.

M. Serre, après avoir rappelé les manipulations que doit subir le coton pour devenir utilisable, étudie les divers modes de teinture. Il examine successivement les couleurs végétales, les extraits de bois, les colorants substantifs, les couleurs immédiates, les colorants basiques, les couleurs développées sur fibre, les couleurs d'alizarine, les colorants de cuve, les couleurs d'indanthrène, la teinture au coton en pièces, les impressions et apprêts sur tissus de coton, les couleurs artificielles, etc.

Le travail de M. Serre rendra de grands services, car il indique, d'une façon claire et complète, tous les éléments d'une industrie très importante.

---

**Les impuretés des alcools, eaux-de-vie et genièvres fabriqués en Belgique**, par le Dr F. SCHOORS. Une brochure de 111 pages. (Imprimerie Vaillant-Carmanne, 8, rue Saint-Adalbert, Liège). — Ce travail, a été présenté par l'auteur à la Faculté de médecine de l'Université de Liège pour l'obtention du titre de docteur spécial en sciences physiques et chimiques appliquées à l'hygiène. C'est une étude consciencieuse et complète qui pourra, sans doute, faciliter l'application en Belgique des règlements concernant les spiritueux.

L'auteur a décrit succinctement dans le premier chapitre les opérations industrielles effectuées dans la fabrication et la manipulation des eaux-de-vie, en mettant en évidence les causes qui donnent naissance aux diverses substances qu'on retrouve dans ces spiritueux.

Le chapitre II contient l'exposé des faits relatifs à l'action sur l'organisme des principaux constituants des spiritueux.

Les recherches personnelles de l'auteur font l'objet des deux derniers chapitres.

Le chapitre III est relatif à l'étude des méthodes de recherche et de dosage des substances étrangères à l'alcool éthylique. L'auteur a

vérifié la sensibilité des réactions permettant de reconnaître et de doser les impuretés ; il s'est occupé plus particulièrement de la recherche de l'alcool méthylique et des dénaturants.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de la composition des alcools, eau-de-vie et genièvre fabriqués en Belgique. Un grand nombre de tableaux relatent les analyses effectuées par l'auteur.

---

**Annali del laboratorio chimico centrale dello gabelle**, par D<sup>r</sup> V. VILLAVECCHIA. Vol. VI. 1 vol. de 699 pages (Rome, 1912). — Ce volume donne le compte rendu des travaux effectués par le laboratoire central des douanes italiennes, dirigé par M. VILLAVECCHIA.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Tarif des expertises chimiques.** — Depuis plusieurs mois, les chimistes-experts attendaient le nouveau tarif des expertises établi après accord entre le ministre de l'Agriculture et celui de la Justice. Ce tarif vient de faire l'objet d'un décret rendu le 23 août, publié dans le *Journal officiel* du 25 août 1912. Voici le texte de ce décret.

Vu le décret du 18 juin 1811, contenant règlement pour l'administration de la justice en matière criminelle, de police correctionnelle et de simple police, et tarif général des frais ;

Vu la loi du 1<sup>er</sup> août 1905, sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles ;

Vu le décret du 31 juillet 1906 portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 ;

Vu le décret du 6 août 1908, portant règlement d'administration publique pour la détermination des règles de procédure applicables aux substances médicamenteuses et hygiéniques ;

Vu la loi du 4 février 1888, concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais ;

Vu le décret du 3 mai 1911, portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 4 février 1888 ;

Vu les avis des ministres des finances et de l'agriculture ;

Le Conseil d'Etat entendu,

Décrète :

Article premier. — Il est alloué à chaque expert désigné conformément aux articles 18 et 20 du décret du 31 juillet 1906, aux articles 14 et 16 du décret du 6 août 1908, aux articles 20 et 22 du décret du 3 mai 1911 :

1<sup>o</sup> Pour l'analyse de chaque échantillon, 32 francs ;

2<sup>o</sup> Pour fournitures, 3 francs ;

3<sup>o</sup> Pour le rapport écrit, 5 francs.

Art. 2. — En cas de transport à plus de 2 kilomètres de leur rési-

dence, les experts reçoivent par kilomètre parcouru en allant et en revenant :

1<sup>o</sup> 20 centimes, si le transport a été effectué en chemin de fer ;

2<sup>o</sup> 40 centimes, si le transport a lieu autrement.

La première taxe est applicable de droit quand le parcours est desservi par une voie ferrée.

Art. 3. — Lorsque les experts sont arrêtés dans le cours de leur voyage par force majeure, ils reçoivent une indemnité de 10 francs par chaque journée de séjour forcé en route, à la condition de produire un certificat du juge de paix ou du maire de la localité constatant la cause du séjour forcé.

Art. 4. — Il est alloué aux experts, outre les frais de transport, s'il y a lieu, une vacation de 5 francs, lorsqu'ils sont appelés soit devant le Tribunal, soit devant le juge d'instruction, pour déposer sur les conclusions de leur rapport ou leurs opérations d'expertise.

Si les experts sont obligés de prolonger leur séjour dans la ville où siège soit le Tribunal, soit le juge d'instruction, devant lequel ils sont appelés, il leur est alloué, sur leur demande, une indemnité de 10 fr. par chaque journée de séjour forcé.

Art. 5. — Les dispositions du présent décret ne sont pas applicables aux dégustateurs commis dans les conditions prévues par l'article 21 du décret du 31 juillet 1906.

Art. 6. — Sont abrogées toutes les dispositions du décret du 18 juin 1814, en ce qu'elles ont de contraire au présent décret.

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

**CHIMISTE** docteur ès sciences, cherche emploi dans l'industrie. S'intéresserait par la suite. — S'adresser à M. G. Holsboer, avenue du Mail, 15, Genève (Suisse).

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

---

LA VAL. — IMPRIMERIE L. BARNEAUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Recherche des falsifications du beurre de cacao,

Par M. DUYK,

Chimiste du ministère des Finances et du ministère des Travaux publics de Belgique.

Le beurre de cacao est assez fréquemment falsifié ; les matières grasses dont les fraudeurs l'additionnent sont les suivantes : en première ligne, il convient de citer le beurre de coco ; viennent ensuite le beurre vert, les beurres de Dika et d'Illipé, et même la cire, le blanc de baleine, la margarine et la paraffine.

Le ministre de l'Agriculture de France, dans les arrêtés par lesquels il a fixé les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse du beurre de cacao, prescrit de déterminer : 1° la température critique de dissolution dans l'alcool absolu ; 2° l'indice de saponification ; 3° l'indice d'iode ; 4° les acides volatils insolubles. Ces quatre constantes permettent assurément de découvrir les principales falsifications dont le beurre de cacao est l'objet.

En Allemagne, on détermine en plus l'indice réfractométrique, le point de fusion et l'essai de Bjorklund, qui consiste à traiter la matière grasse par deux parties d'éther.

J'estime qu'il y a lieu de tenir compte aussi de l'acidité du produit.

J'ai fait préparer par expression, sous ma surveillance, dans une usine bruxelloise, du beurre de cacao dont j'ai déterminé les constantes ; je les indique ci-dessous, avec les chiffres signalés par les auteurs :

	Duyk	Auteurs
Température critique en vase ouvert dans l'alcool de densité 0,8945 . . . . .	78°	78°
Indice de saponification . . . . .	196	192-202
Indice d'iode . . . . .	34	32-37
Acides volatils solubles . . . . .	0,7	—
Acidité . . . . .	0,6	0,6-0,3
Point de fusion . . . . .	27	—
Indice au butyroréfractomètre à 40°.	46,5	46,5
Essai de Bjorklund (dissolution dans deux parties d'éther) . . . . .	Limpidité à 18° ; la partie qui se précipite vers 8°-9° fond à 30°.	—

OCTOBRE 1912.

M. Robin, chimiste au laboratoire municipal de Paris, a proposé une méthode de recherche du beurre de coco qui permet, selon lui, de déceler la présence de 5 p. 100 de cette matière grasse dans le beurre de cacao. Cette méthode consiste à évaluer d'abord la solubilité de la matière dans un alcool d'un degré égal à 55°5 et d'en comparer ensuite le coefficient avec l'indice de saponification ; il en résulte une constante située entre 7° et 8° pour le beurre de cacao pur, et qui fléchit considérablement en présence de faibles proportions de beurre de coco (1).

En ce qui concerne les falsifications à l'aide de la cire, du blanc de baleine, de la margarine et de la paraffine, on peut déceler la présence de ces diverses matières grasses, même lorsqu'elles existent en faible proportion dans le mélange, en recourant aux méthodes généralement employées pour les caractériser. Il est bien difficile de concevoir un mélange, aussi bien fait qu'on le suppose, qui soit susceptible de posséder les diverses constantes que j'ai mentionnées plus haut.

Le beurre de coco, par exemple, n'échappera pas à l'épreuve des acides volatils insolubles. Cette substance, qui en donne ordinairement 15 à 18 (en cc. de soude N/10 correspondant à une prise d'essai de 5 gr.), fera monter de beaucoup, même si elle est en petite quantité, le taux de cette importante constante. En même temps, s'élève l'indice de saponification et s'abaissent l'indice de réfraction et l'indice d'iode.

Relativement à la cire, la margarine et la paraffine, l'essai de solubilité dans l'éther (essai de Bjorklund) donnera des résultats péremptoires, surtout si l'on a soin de prendre le point de fusion de la partie qui se précipite par le refroidissement de la solution éthérée vers 0°; ce point ne doit pas excéder 30° pour un produit pur.

L'acidité du beurre de cacao de qualité marchande ne dépasse jamais 0 gr. 50 p. 100 en acide oléique. Conséquemment, tout produit non rance, qui aurait une acidité supérieure à ce chiffre, devrait être suspecté d'addition de matières grasses acides, telles que l'acide stéarique, les beurres d'Illipé et de Dika, lesquelles font en même temps baisser la température critique de dissolution dans l'alcool.

Si, pour contre-balancer l'effet des adultérants que je viens de citer, on ajoute une huile quelconque, l'indice d'iode se trouvera affecté, et les réactions spéciales de ces produits en révéleront la présence.

(1) Voir *Annales de chimie analytique* 1906, p. 454 ; 1907, p. 14, 40, 87 et 181.

Il existe une falsification du beurre de cacao qui consiste à l'additionner d'un beurre provenant des pellicules et autres déchets de cacao; ce beurre, qu'on extrait à l'aide de dissolvants appropriés, possède à peu près les caractères du beurre de cacao extrait de l'amande, sauf qu'il est moins aromatique et qu'il rancit rapidement. Il ne semble guère possible de caractériser la présence de cet adultérant.

Quant au beurre vert, le seul caractère qui le distingue du beurre de cacao réside dans la présence d'une phytostérine susceptible de former avec le brome un tétrabromure. C'est sur cette propriété que M. Halphen (1) a basé un procédé qui permet de déceler la présence de 5 p. 100 de beurre vert dans le beurre de cacao. Ce procédé consiste à dissoudre le produit dans deux fois son volume de tétrachlorure de carbone et à ajouter à la liqueur limpide une solution très concentrée de brome dans le même dissolvant; on ajoute au mélange quatre ou cinq fois son volume d'éther de pétrole, et on laisse refroidir pendant deux heures dans l'eau à 15°; le beurre de cacao reste complètement limpide, tandis que le beurre vert donne un abondant précipité insoluble.

Il résulte de mes propres expériences que l'essai d'Halphen peut être rendu beaucoup plus précis, si, au lieu d'agir sur le produit brut, on le soumet préalablement au traitement classique en vue d'isoler la phytostérine spéciale au beurre de cacao. La bromuration du résidu est rendue ainsi plus aisée, et la précipitation par l'éther de pétrole du tétrabromure est presque instantanée.

---

### **Application des méthodes de volumétrie physico-chimique au dosage des éléments de l'eau,**

Par M. F. DIENERT.

Dans une précédente note (2), M. Guillerd et moi avons montré comment on peut doser quelques éléments chimiques par les méthodes de volumétrie physico-chimique. Nous ajoutons, à la fin de cette note, « que ces dosages sont facilités lorsqu'on a déjà une idée de la concentration des éléments à doser ».

Nous rappellerons un procédé classique permettant de déterminer la proportion approximative de magnésie dans une eau : on en prend le degré hydrotimétrique; on le multiplie par 5,731, et l'on obtient la quantité de chaux et de magnésie par litre,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 254.

(2) *Annales de chimie analytique*, p. 366.

exprimées en chaux (CaO); on fait ensuite le dosage de la chaux totale contenue dans 1 litre d'eau; la différence entre ces deux chiffres représente la quantité de magnésie exprimée en chaux. En divisant ce nombre par 1,4, on connaît la quantité approximative de magnésie contenue dans 1 litre d'eau.

Un calcul et quelques dosages simples permettent également de connaître la quantité approximative de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

La conductibilité chimique d'une eau est la somme des conductibilités dues aux sels dissous. Ces sels sont les carbonates, les silicates, les nitrates, les chlorures et les sulfates. Lorsqu'ils sont à un état de dilution convenable (comme dans les eaux douces), la conductibilité électrique de chacun d'eux est sensiblement proportionnelle au poids de sel dissous.

Les carbonates et silicates sont donnés par le dosage de l'alcalinité de l'eau; l'azote nitrique représente les nitrates; le chlore, les chlorures; l'anhydride sulfurique, les sulfates. D'autre part, dans les eaux douces, ces différents acides sont très sensiblement neutralisés par les mêmes bases.

Dans ces conditions, on peut écrire l'égalité suivante :

$$a \times \text{alcalinité (exprimée en CaO)} + b \times \text{azote nitrique} \\ + c \times \text{chlore} + d \times \text{SO}^3 = \frac{400.000}{\text{résistivité électrique de l'eau}},$$

qui exprime que la conductibilité totale est égale à la somme des conductibilités de chacun des sels dissous dans l'eau (représentés par les acides).

$a, b, c, d$  sont des coefficients qu'on peut obtenir par l'expérience;  $a$  est déterminé par quelques analyses d'eau connaissant  $b, c, d$ ; ces derniers coefficients sont obtenus en ajoutant à une eau, de conductibilité électrique connue, un poids connu, soit de nitrate de soude, soit de chlorure de sodium, soit de sulfate de soude.

Avant toute addition de sel, l'eau a une résistivité électrique  $\rho$ , et l'on peut écrire l'égalité suivante :

$$A = \frac{400.000}{\rho};$$

après addition de 10 milligr. d'azote nitrique, par exemple, l'eau a une résistivité  $\rho'$ ; on peut alors écrire l'égalité :

$$A + 10b = \frac{400.000}{\rho'}, \quad \text{d'où} \quad b = 10.000 \left( \frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} \right).$$

Nous avons trouvé, par expérience,

$$a = 0,29 \quad b = 0,77 \quad c = 0,30 \quad d = 0,21$$

Si, dans une eau, on titre l'alcalinité, l'azote nitrique, le chlore et la résistivité électrique, il est facile de calculer  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au moyen de notre précédente formule. Le résultat ainsi obtenu est suffisant pour pouvoir employer la méthode de volumétrie physico-chimique, destinée à un dosage plus précis.

Voici quelques résultats obtenus avec des eaux très différentes :

	Cl	Az	$\text{SO}^3$	
			trouvé	calculé
Eau de la Loire.	6 milligr.	0 milligr.5	44 milligr.5	13 milligr.
Eau de la Dhuis.	6 »	3 »	5 »	6 »
Eau d'égout traitée sur lit bactérien . . .	64 »	18 »	112 »	5 128 »

Réciproquement, connaissant la résistivité électrique d'une eau, on peut, par l'égalité précédente, contrôler une analyse d'eau comportant, comme éléments dosés, l'alcalinité, l'azote nitrique, le chlore et l'acide sulfurique.

### **Nouveau réactif pour l'essai de la bouillie bordelaise,**

Par M. le D<sup>r</sup> CROUZEL, de la Réole.

Tout le monde connaît les services rendus à la viticulture et à l'agriculture par les préparations cupriques, dont la bouillie bordelaise est la plus connue.

Il est donc très important de ne faire usage que de bouillie bordelaise convenablement préparée. Je crois en conséquence faire œuvre utile en indiquant un nouveau mode d'essai qui donne d'excellents résultats.

Il est bon de rappeler auparavant ce qu'est la *fluorescéine*, qui constitue le réactif que j'utilise à cet effet. C'est une phtaléine résorcinique  $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^5$ . Les phtaléines, en général, fixent de l'hydrogène naissant et forment des composés incolores, dits phtalines, qui s'oxydent à l'air pour repasser à l'état de phtaléines. Les oxydants faibles sont sans action sur la fluorescéine ; le chlore, en présence de l'eau, la détruit facilement, tandis que le brome et l'iode donnent des dérivés substitués.

La fluorescéine est un acide faible ou plutôt un diphénol ; à ce titre, elle forme des sels qui sont très instables ; la solution aqueuse de fluorescéine est verte et possède la propriété d'être fluorescente.

Le réactif que j'emploie pour l'essai de la bouillie bordelaise

est une solution aqueuse de fluorescéine au millième. Cette solution, qui est d'un *vert fluorescent*, avec *anneau très apparent à la surface du liquide*, devient jaune au contact d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre et perd sa fluorescence. Si l'on ajoute de la chaux en quantité suffisante pour obtenir de la bouillie bordelaise, et si l'on agite le mélange, il se produit un précipité de couleur vert d'herbe, et le liquide surnageant reprend la teinte verte et la fluorescence de la fluorescéine. Avec le carbonate de soude, le précipité est de couleur vert-jaunâtre feuille morte, et le liquide surnageant est, comme avec la chaux, *vert fluorescent*.

*Mode opératoire.* — Pour appliquer le réactif, on doit d'abord se placer en plein jour, dans un endroit bien éclairé. On verse, dans un verre à expérience ou même dans un verre ordinaire, un peu de réactif à la fluorescéine ; on ajoute un peu de bouillie bordelaise ; on agite avec une baguette de verre ou avec un morceau de bois ; après un repos de quelques minutes, il se forme un précipité vert d'herbe ; si le liquide surnageant a conservé la couleur verte et la fluorescence primitive, *avec anneau vert à la surface*, c'est que la chaux employée est en quantité suffisante. Si, au contraire, le liquide surnageant est jaune et non fluorescent, avec absence d'anneau supérieur, c'est qu'il faut ajouter de la chaux, afin de ne pas s'exposer à brûler les feuilles et les grappes avec une bouillie acide et, par conséquent, caustique.

Les pesées sont, à elles seules, insuffisantes pour la préparation correcte de la bouillie bordelaise, à cause de l'état variable de la chaux au moment de son emploi et aussi à cause des impuretés qu'elle peut contenir.

Donc, l'acidité du sulfate de cuivre fait passer au jaune le vert fluorescent de la solution aqueuse de fluorescéine ; celle-ci récupère ses propriétés spéciales si on l'additionne d'une quantité suffisante de chaux ou de carbonate de soude.

A la rigueur, la même portion de réactif peut servir indéfiniment pour les essais ultérieurs de bouillie bordelaise. Le prix de la fluorescéine est très faible.

Les indications de l'emploi de ce réactif sont à la fois précises et simples, et rien ne peut les troubler. Sa conservation est indéfinie. Il ne nécessite aucun outillage spécial et peut-être employé partout, c'est-à-dire au laboratoire, à la ferme et aux champs. Il réalise tous les avantages d'un procédé de choix. Il peut remplacer avec avantage le papier bleu de tournesol, habituellement employé. Celui-ci, exposé à l'air, est rougi par l'acide carbonique de l'air ambiant et aussi par l'acidité de la sueur des mains de

l'opérateur, ce qui constitue autant de causes d'erreur qu'on évite avec le réactif que je préconise.

### **A propos du manganèse normal,**

PAR M. P. CARLES.

La question de la présence du manganèse normal dans l'organisme animal, si controversée depuis cinquante ans, paraît aujourd'hui résolue. L'honneur en revient à M. le professeur G. Bertrand et à son école. La difficulté a été singulièrement aplanie par l'emploi du persulfate de potasse. Cet oxydant puissant a, en effet, la propriété de transformer le manganèse sous ses diverses formes en acide permanganique de couleur améthyste, bien connue dans le permanganate de potasse.

On peut ainsi mettre en évidence le manganèse et le doser colorimétriquement.

Un litre de sang de l'homme n'en contient que des centièmes de milligr.; celui du bœuf, du lapin, de la poule, du canard, n'en contient pas. Au contraire, on en rencontre des dixièmes de milligr. dans le foie, dans les reins, et plus encore dans les poils, les plumes, les ongles de ces animaux. Dans les œufs, il se concentre dans le jaune.

Quel est le rôle physiologique de cet élément catalytique? L'avenir nous l'apprendra.

En attendant, il n'est pas indifférent de savoir où le puise l'organisme animal.

Les chimistes qui, depuis de longues années, analysent les principales matières alimentaires, ne sont pas sans savoir que, pour l'homme, il en est deux qui contiennent toujours du manganèse : ce sont le pain et le vin.

A plusieurs reprises, nous avons eu à incinérer des séries de produits de mouture de froment, depuis la fine fleur jusqu'au gros son (1), et nous avons chaque fois constaté des doses de manganèse irrégulières. Dans les fleurs de farine, c'est-à-dire dans les parties centrales les plus tendres, le manganèse nous a

(1) Dans les minoteries modernes, on ne convertit pas le froment en farine en un seul broyage, comme jadis avec les meules; on le fait passer plusieurs fois (après tamisage chaque fois) entre des cylindres d'acier qu'on serre un peu plus à chaque passage. Il se fait de cette manière une véritable sélection des principes immédiats constitutifs du grain de froment. Dans cette série de passages, les grains de farine tamisés sont de plus en plus fins, ce qui ne veut pas dire de plus facile digestion. Dans les derniers passages et surtout dans les queues, dans les issues, dans les sons se concentre l'ensemble des éléments minéraux de toute espèce.

toujours échappé, tandis que les cendres des issues, des sons, étaient d'un vert frappant

Dans les vins, et surtout dans les vins rouges, on constate quelque chose d'analogue. Là aussi le manganèse s'y montre presque toujours et d'autant plus abondamment que le vin s'était moins déféqué de ses lies ou était plus jeune. Il y a certains grands crus des Graves de Gironde qui, avant l'hiver, sont parfois si riches en manganèse qu'il suffit d'incinérer l'extrait fourni par 20 cc. de vin pour avoir des cendres vertes. Et cependant ces cendres ne pèsent guère brut que 0gr.050. Après l'épuration du vin par le froid et les soutirages, on n'obtient plus de cendres vertes.

Le fait n'est du reste pas nouveau. Si notre mémoire est fidèle, c'est Berzélius qui, le premier, a dit quelque part de se méfier sur ce point du flux noir obtenu par calcination du tartre et du nitre.

Les cendres gravelées (1), autrefois en grand honneur dans la teinture, étaient toujours plus ou moins vertes, et cette couleur était provoquée, non seulement par le bioxyde de manganèse ajouté par le fabricant comme comburant chimique, mais aussi par le manganèse provenant des lies des vins jeunes.

Nous reconnaissons qu'en dehors de la calcination simple et de celle dans laquelle on faisait intervenir un alcali et le nitre pur, une partie de nos essais des vins a été faite avec du bioxyde de plomb ; mais nous savions par expérience, à ce moment-là, que ce réactif est souvent bien mauvais dans le commerce, et nous avons soin de le purifier sévèrement avant l'usage.

En opérant des calcinations de céréales ou de denrées coloniales pour rechercher des avaries de mer, et aussi dans d'autres essais, nous nous souvenons avoir rencontré plusieurs fois des cendres manganiques.

Bref, si le manganèse a vraiment un rôle physiologique utile à remplir, nous estimons que, avec le persulfate de potasse, il sera facile de constater que la nature l'a répandu avec mesure dans un certain nombre de matières alimentaires de l'homme et des animaux.

---

(1) C'est un carbonate de potasse impur, provenant de la calcination des lies de vin, mais qui a ceci de spécial de ne renfermer ni carbonate de soude, ni aucun autre sel alcalin.

## La conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse,

Par M. X. Rocques, expert des tribunaux (1).

La conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse présente un grand intérêt pour les chimistes chargés du contrôle et de l'expertise des laits ; aussi a-t-elle été l'objet d'observations assez nombreuses. Le bichromate de potasse employé à la dose de 1 gr. par litre, et utilisé en France par le service de la répression des fraudes, donne, en général, de bons résultats. Certains échantillons se conservent pendant plusieurs mois en bon état ; par contre, d'autres échantillons s'altèrent au bout de quelques semaines, prennent une couleur verte, puis se caillent et souvent fermentent ; l'analyse montre que leur composition se modifie, et il est alors quelquefois bien difficile aux chimistes de tirer de leurs analyses des conclusions suffisamment précises.

L'expérience montre que ce sont les laits prélevés dès que la traite vient d'être effectuée qui se conservent le mieux, tandis que les laits qui sont déjà en voie d'altération au moment du prélèvement sont ceux qui s'altèrent le plus rapidement.

L'état dans lequel se trouve le lait au moment du prélèvement a donc une très grande importance. Nous avons cherché, par quelques expériences synthétiques, à saisir le mécanisme de cette altération.

Il y avait tout lieu de supposer que l'acide lactique, existant dans le lait en voie d'altération, est une des causes principales du phénomène ; l'acide lactique réduit l'acide chromique, et, comme celui-ci est l'agent conservateur, les bactéries diverses ne sont plus entravées dans leur développement.

*1<sup>re</sup> expérience.* — On a préparé une solution aqueuse d'acide lactique contenant 7 gr. 455 de cet acide par litre.

Cette solution a été divisée en trois parties A, B et C, qui ont été respectivement additionnées de :

A	—	0gr.5	de bichromate de potasse	par litre.
B	—	1gr.	—	—
C	—	5gr.	—	—

Au bout de 5 jours, la couleur de ces trois solutions avait complètement viré. A et B étaient devenus d'une couleur violet-vert ; le C avait la même couleur, mais plus jaune.

Le titrage du bichromate a été effectué en ajoutant, à 10 cc. de solution, 10 cc. de solution d'iodure de potassium à 10 p.100 et

(1) *Annales des falsifications.*

2cc. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  au tiers ; on titrait l'iode mis en liberté au moyen de l'hyposulfite de sodium  $\text{N}/20$ . Il est préférable de ne pas employer l'amidon comme indicateur, la fin de la réaction étant nette.

Voici les résultats obtenus au bout de 5 jours :

- A — absence de bichromate de potasse.
- B — traces.
- C — 4 gr.54 de bichromate de potasse par litre.

Au bout de 12 jours, le virage des couleurs était encore plus accentué et le titrage donnait ;

- A — absence de bichromate.
- B — —
- C — 0 gr.25 de bichromate de potasse par litre.

Au bout de 80 jours, les trois liquides A, B et C ont pris une teinte violacée ; A et B contiennent des moisissures ; C n'en contient pas ; aucun des trois liquides ne contient de bichromate de potasse.

Au bout de 6 mois, les trois liquides ont le même aspect.

2<sup>e</sup> expérience. — Dans cette expérience, on a mis le bichromate potasse en présence de solutions aqueuses contenant des doses variables d'acide lactique et de lactose.

Les liqueurs renfermaient par litre :

	A	B	C	D
Acide lactique . . . . .	0 gr.57	4 gr.43	0 gr.57	4 gr.43
Lactose . . . . .	49 gr.	49 gr.	»	»
Bichromate de potasse. . .	4 gr.	4 gr.	4 gr.	4 gr.

Au bout de 6 jours, les solutions avaient pris l'aspect suivant :

- A — couleur jaune plus foncé que C.
- B — couleur jaune-brunâtre sale, plus foncé que D, et d'une couleur différente de D.
- C — d'une belle couleur jaune clair.
- D — jaune plus foncé que C, assez semblable à A.

Le titrage du bichromate a donné :

- A — 0 gr.98 de bichromate de potasse par litre.
- B — 0 gr.59 — — —
- C — 0 gr.97 — — —
- D — 0 gr.93 — — —

Au bout de 15 jours :

- A — jaune sale, bien plus foncé que C.
- B — vert.
- C — beau jaune clair.
- D — comme A.

Le dosage du bichromate a donné :

A	—	0gr.59	de bichromate de potasse	par litre.
B	—	0gr.40	—	—
C	—	0gr.82	—	—
D	—	0gr.32	—	—

On observe dans le titrage qu'à la fin de la réaction, les liqueurs A et C, les moins riches en acide lactique, ont une teinte vert très clair et que les liqueurs B et D, plus chargées en acide lactique, ont une teinte vert-bleu.

Au bout de 25 jours :

A	—	jaune sale, bien plus foncé	que C.
B	—	vert bleuté.	
C	—	beau jaune clair.	
D	—	vert sale (maintenant très différent de A).	

Le titrage du bichromate a donné :

A	—	0gr.47	de bichromate	par litre.
B	—	traces	—	—
C	—	0gr.69	—	—
D	—	0gr.05	—	—

Au bout de 75 jours, les liquides présentent l'aspect suivant :

A	—	jaune un peu brun ; limpide ; pas de moisissures.
B	—	vert ; moisissures assez abondantes à la surface et au fond.
C	—	jaune ; trouble, dépôt brun au fond ; irisations à la surface.
D	—	vert-bleu ; limpide ; pas de moisissures.

Au bout de 6 mois :

A	—	vert ; moisissures au fond.
B	—	violacé clair ; moisissures au fond.
C	—	jaune-trouble ; dépôt brun.
D	—	vert-bleu ; limpide ; pas de moisissures.

3<sup>e</sup> expérience. — Nous avons préparé une solution de lactose à 50gr. environ par litre. Cette solution présentait les caractères suivants :

Extrait à 100° . . . . .	47gr.30	par litre.
Dosage du lactose par la liqueur de Fehling . . . . .	45gr.30	—
Dosage du lactose par le procédé BERTRAND . . . . .	46gr.20	—
Pouvoir rotatoire ( $t = 46^\circ$ ) . . . . .	+ 5° 19'	—

Cette solution a été additionnée des doses suivantes de bichromate de potasse :

A	—	0gr.5	par litre.
B	—	1gr.	—
C	—	5gr.	—

Au bout de 5 jours, les solutions n'ont pas sensiblement changé d'aspect. Le titrage donne :

A	—	0gr.47	de bichromate de potasse par litre.
B	—	0gr.98	— — —
C	—	4gr.92	— — —

Au bout de 12 jours, on observe que les liquides sont restés jaunes, mais ont pris une fluorescence très nette.

Le titrage du bichromate donne :

A	—	0gr.45	de bichromate de potasse par litre.
B	—	0gr.95	— — —
C	—	4gr.90	— — —

A la fin de la réaction, le liquide présente une teinte vert clair.

Au bout de 24 jours, la fluorescence tend à s'accroître.

L'analyse du liquide C, effectuée au bout de 34 jours, a donné :

Extrait à 100° = 52 gr.9 (52,9—5,0 = 47,9).

Lactose dosé par le procédé BERTRAND = 45,70.

Pouvoir rotatoire (t = 15°) : 5°15'.

(Pour déterminer le pouvoir rotatoire, on a pris 50cc. de solution, qui contenait 0gr.25 de bichromate de potasse ; on a ajouté 0gr.64 d'acétate de plomb en poudre, quantité exactement nécessaire pour précipiter l'acide chromique ; on a broyé au mortier, puis on a filtré pour éliminer le chromate de plomb).

Les solutions A, B et C, examinées au bout de 6 mois, sont opalines, fortement fluorescentes et ne contiennent pas de moisissures.

Elles donnent à l'analyse :

	A	B	C
Par litre :			
Bichromate de potasse . .	0gr.08	0gr.23	2gr.35
Extrait à 100° (bichromate déduit) . . . . .	47gr.8	47gr.9	47gr.9
Pouvoir réducteur calculé en lactose . . . . .	45gr.5	45gr.0	45gr.4

Il résulte de ces expériences :

1° Que l'acide lactique, agissant comme réducteur, fait disparaître le bichromate de potasse, qui est converti en sels de chrome ;

2° Que le lactose favorise l'action réductrice de l'acide lactique ;

3° Que le lactose n'est pas altéré par le bichromate de potasse employé à la dose où il est utilisé pour la conservation des échantillons de lait.

On s'explique, dans ces conditions, que, lorsque le lait est frais, qu'il n'a subi aucune altération, et qu'il ne s'y est pas formé

d'acide lactique, le bichromate de potasse n'est pas altéré, d'où il résulte que la conservation du lait est assurée. Par contre, lorsque l'altération du lait a commencé à se produire, qu'il s'est formé une quantité appréciable d'acide lactique, le bichromate est transformé en sels de chrome ; par suite, son action antiseptique disparaît et l'altération suit son cours.

On pourrait penser, dans ces conditions, qu'il suffirait de saturer l'acide lactique pour empêcher l'altération ; il n'en est rien, ainsi que nous l'a montré l'expérience suivante :

4<sup>e</sup> expérience. — On prend du lait présentant un goût déjà acide, mais encore consommable ; on l'additionne successivement de carbonate de soude et de bichromate de potasse dans les proportions suivantes :

Par litre :

	Carbonate de soude	Bichromate de potasse
A —	0 gr.	1 gr.
B —	0 gr.5	1 gr.
C —	1 gr.	1 gr.
D —	2 gr.	1 gr.

Au bout de 50 jours, les échantillons sont dans l'état suivant :

- A — couleur jaune un peu verdâtre, non coagulé, pas de dégagement gazeux.
- B — couleur jaune un peu verdâtre, non coagulé, pas de dégagement gazeux.
- C — couleur jaune un peu verdâtre, non coagulé, pas de dégagement gazeux.
- D — couleur vert-bleu, non coagulé ; en agitant, vif dégagement gazeux.

Le dosage de l'acidité dans ces échantillons a donné :

A —	3 gr. 41	en acide lactique	par litre.
B —	3 gr. 69	—	—
C —	4 gr. 00	—	—
D —	7 gr. 20	—	—

Ainsi, la saturation partielle ou complète n'a fait qu'accélérer le phénomène d'altération.

Les agents conservateurs qui ne sont pas susceptibles de subir des transformations faisant disparaître leurs propriétés antiseptiques, tels que les sels de mercure, ne donnent pas de résultats favorables.

En résumé, le bichromate de potasse est un excellent agent de conservation des échantillons de lait, mais il est nécessaire qu'il ne soit pas modifié par une action chimique. Nous ne pensons pas

qu'il y ait lieu de lui substituer un autre conservateur. La seule recommandation importante qu'on puisse faire est, lorsque les échantillons ont été prélevés sur du lait ayant déjà subi un commencement d'altération, de procéder à l'analyse le plus rapidement possible, et, en tous cas, avant que la réduction du bichromate de potasse se soit produite.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Dosage du nickel ; sa séparation d'avec le zinc dans les allages du nickel, cupro-nickel, bronze, antifriktion, etc.** — M. DUCLOS (*Annales scientifiques et industrielles* de septembre 1912). — La solution provenant des sulfures, obtenue par l'action de l'hydrogène sulfuré, est additionnée de peroxyde de sodium, puis d'ammoniaque, afin de séparer le fer, qu'on redissout deux ou trois fois pour lui enlever le nickel qu'il renferme ; on réunit les eaux de lavage à la première liqueur de séparation, et l'on évapore ce mélange dans une capsule en porcelaine ; on transvase dans une fiole jaugée de 500 cc. ; on complète ce volume à 15° avec de l'eau distillée ; on prend 100 cc. de ce liquide (1), qui représentent 0 gr.50, si la prise d'essai initiale était de 2 gr.50 ; on rend faiblement ammoniacal ; on chauffe à 60° ; on ajoute 30 à 40 cc. de solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 p.100 ; on porte à l'ébullition et on laisse reposer pendant 15 minutes ; on filtre le précipité de couleur jaune-orangé, qui est granuleux à chaud et floconneux à froid ; on le lave six fois à l'eau bouillante afin d'enlever le zinc ; on sèche et l'on calcine ; on obtient ainsi le nickel à l'état d'oxyde ; on multiplie par 0,7871 pour avoir la teneur en nickel de la prise d'essai.

Le filtratum contient le zinc, qu'on peut doser de la manière suivante ; on fait bouillir pendant quelques instants afin de chasser l'alcool ; après refroidissement, on ajoute de l'ammoniaque, un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et un léger excès de sulfure d'ammonium ; on laisse déposer pendant quelques heures à une douce chaleur ; on filtre ; on lave avec de l'eau distillée chaude contenant de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfure d'ammonium ; on fait sécher le filtre ; on l'imbibé de quelques gouttes d'ammoniaque et on le calcine ; on obtient ainsi le zinc sous forme d'oxyde.

(1) Si la proportion de nickel est faible, on prend la totalité du liquide.

**Présence de l'arsenic dans quelques aliments.** — MM. JADIN et ASTRUC (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1<sup>er</sup> avril 1912). — Un certain nombre de chimistes ont eu l'occasion de constater la présence de l'arsenic dans quelques substances alimentaires (chou, navet, pomme de terre, blé, oseille, etc.); d'autre part, MM. Armand Gautier et Gabriel Bertrand se sont livrés à des recherches minutieuses qui leur ont permis de faire une constatation analogue dans les tissus de l'homme et des animaux, et la plupart des auteurs sont d'accord à penser que l'arsenic fait partie intégrante du protoplasma, au même titre que l'azote, le carbone, le phosphore, etc. Quant à l'origine de cet arsenic, on admet qu'il est fourni par les divers aliments dont se nourrissent l'homme et les animaux, mais les expériences n'ont jusqu'ici porté que sur un assez petit nombre d'aliments. MM. Jadin et Astruc ont recherché l'arsenic dans un certain nombre d'aliments végétaux.

Pour faire ces analyses, MM. Jadin et Astruc ont adopté la méthode de destruction des matières organiques de M. A. Gautier, modifiée par M. G. Bertrand; l'anneau d'arsenic a été produit dans un appareil de Marsh fonctionnant d'après les indications de M. A. Gautier, avec légère modification du flacon producteur d'hydrogène imaginée par MM. Jadin et Astruc; ceux-ci ont eu soin de n'employer que des réactifs d'une pureté irréprochable. Ils ont opéré sur 200 gr. de matière et en employant les quantités de réactifs indiquées dans les tableaux ci-dessous.

Voici les résultats qu'ils ont obtenus :

Aliments	Mélange nitrosulfurique	Acide sulfurique	Arsenic p. 100
Champignons de couche.	70 gr.	10 gr.	0 milligr. 006
Truffes noires . . . . .	105 —	13 —	0 — 020
Légumes secs			
Riz. . . . .	175 —	26 —	0 — 007
Haricots rouges. . . . .	210 —	40 —	0 — 025
— blancs . . . . .	175 —	40 —	0 — 010
Pois chiches . . . . .	175 —	40 —	0 — 009
— cassés . . . . .	135 —	16 —	0 — 026
Lentilles. . . . .	175 —	40 —	0 — 010
Légumes frais			
Artichauts . . . . .	175 —	16 —	0 — 010
Salsifis . . . . .	85 —	12 —	0 — 007
Chicorée . . . . .	70 —	10 —	0 — 010
Cardon . . . . .	105 —	13 —	0 — 009
Mâche . . . . .	85 —	13 —	0 — 009
Laitue . . . . .	70 —	10 —	0 — 023
Epinards. . . . .	70 —	10 —	0 — 009
Courge . . . . .	70 —	10 —	0 — 009
Fèves. . . . .	105 —	12 —	0 — 020
Petits pois . . . . .	140 —	16 —	0 — 004
Céleri. . . . .	70 —	10 —	0 — 020

Aliments	Mélange nitrosulfurique	Acide sulfurique	Arsenic p. 100
Carottes . . . . .	70 —	10 —	0 — 005
Radis . . . . .	70 —	10 —	0 — 010
Cresson de fontaine . . . . .	70 —	9 —	0 — 012
Chou-fleur . . . . .	70 —	10 —	0 — 008
Pointes d'asperges . . . . .	105 —	13 —	0 — 010
Poireaux . . . . .	70 —	10 —	0 — 003
Fruits secs			
Noix . . . . .	140 —	16 —	0 — 013
Noisettes . . . . .	140 —	16 —	0 — 011
Amandes . . . . .	140 —	16 —	0 — 025
Dattes . . . . .	175 —	26 —	0 — 012
Fruits frais			
Châtaignes . . . . .	140 —	26 —	0 — 005
Pommes . . . . .	85 —	13 —	0 — 005
Poires . . . . .	70 —	10 —	0 — 007
Oranges . . . . .	70 —	8 —	0 — 014
Mandarines . . . . .	70 —	9 —	0 — 012
Ananas . . . . .	70 —	9 —	0 — 008
Bananes . . . . .	70 —	10 —	0 — 006

**Recherche de la narcotine dans le chlorhydrate de morphine.** — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1912). — Pour rechercher la narcotine dans le chlorhydrate de morphine, le Codex indique les deux essais suivants :

- « 1<sup>o</sup> Le chlorhydrate de morphine doit se dissoudre à froid dans l'acide sulfurique pur et concentré, sans que le liquide se colore (narcotine, codéine, glucosides, sucre) ;
- « 2<sup>o</sup> La solution aqueuse et froide de chlorhydrate de morphine, acidulée à l'acide acétique ou à  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué, ne doit pas se troubler par le tannin (narcotine). »

Le premier essai n'est pas très sensible ; il faut que le sel de morphine contienne une dose de narcotine assez considérable pour qu'on obtienne une coloration appréciable ; d'autre part, la coloration qui se produit peut être due à d'autres corps que la narcotine (codéine, glucosides, sucres). Il serait préférable, d'après M. Labat, de modifier légèrement cet essai et de le pratiquer à la température du bain-marie d'eau bouillante ; l'acide sulfurique détermine alors la formation d'une coloration violette ou lilas lorsque la proportion de narcotine est de 0,4 à 0,5 p.100 : avec des proportions moindres, on observe encore une coloration lilas, mais celle-ci est assez faible pour qu'il soit difficile de conclure à la présence de la narcotine, le chlorhydrate de morphine donnant, lui aussi, à chaud, avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , une teinte légère.

La teinte que donne  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à chaud est propre à la narcotine et ne se produit ni avec la codéine, ni avec les glucosides, ni avec le sucre.

Quant au deuxième essai du Codex, il est peu sensible, car même avec un sel de morphine contenant 0,50 p.100 de narcotine, c'est à peine si l'on perçoit un louche extrêmement léger.

M. Labat propose un autre essai pour chercher la narcotine dans le chlorhydrate de morphine : si l'on ajoute, à 2 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  pur, un peu de ce sel, puis 2/10 de cc d'une solution alcoolique de tannin ou d'acide gallique, et qu'on chauffe au bain-marie bouillant, il se développe une coloration verte, virant au bleu si la proportion de narcotine est assez considérable. En outre, on peut, directement ou après dilution sulfurique, observer au spectroscope une bande d'absorption dans le rouge, près de l'infra-rouge. L'examen se fait très bien à la lumière jaune d'un bec de gaz ordinaire. Un chlorhydrate de morphine contenant 0,10 p.100 de narcotine donne une teinte verte très nette et une bande d'absorption très appréciable.

**Précautions à prendre pour le dosage du bichromate de potassium dans le lait.** — M. TARBOURIECH (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mai 1912). — On sait que le dosage du bichromate de potassium dans le lait doit, d'après les méthodes officielles, être effectué sur les cendres du lait au moyen d'une solution de sulfate ferreux ammoniacal, dont on tire l'excès par le permanganate de potassium. D'après le texte officiel, on doit pousser l'incinération de l'extrait « *jusqu'à ce que les cendres soient bien blanches (ou jaunes si le lait a été additionné de bichromate de potassium)* ».

Pour mener à bien cette opération, il est indispensable de savoir par quels états passe le chrome du bichromate de potassium ajouté au lait, et dans quelle combinaison bien déterminée il convient de le faire entrer pour qu'il puisse réagir dans des proportions définies avec le sulfate ferreux ammoniacal; or, ce sont là des indications qu'on ne trouve ni dans le texte des méthodes officielles, ni dans les ouvrages classiques.

La réoxydation du chrome (pour parler le langage des méthodes officielles) est d'ailleurs un fait qui ne s'explique pas de lui-même, attendu que l'oxyde de chrome simplement chauffé à l'air est inaltérable. Le bichromate de potassium qu'on ajoute au lait y est réduit spontanément et rapidement; cette transformation se manifeste par la teinte plus ou moins verdâtre que prend le lait. Que cette réduction se produise ou non au sein du lait, le sel chromique est toujours décomposé pendant l'incinération de l'extrait, parce qu'il abandonne une partie de son oxygène à la matière organique, et il passe alors à l'état d'oxyde vert de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ; c'est cette teinte qu'on observe dans les cendres privées de charbon aux premiers temps de la calcination; sous cette forme, le chrome n'est pas dosable par les sels ferreux, parce que ce titrage exige une action oxydante qu'on ne saurait demander à

l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mais que peut seul produire l'anhydride chromique  $\text{CrO}_3$ .

Or, le simple chauffage à l'air de l'oxyde de chrome ne saurait déterminer sa réoxydation ; et cependant, cette oxydation se produit dans les cendres du lait ; elle résulte de ce que, comme toutes les cendres de produits organiques, les matières minérales provenant de l'incinération de l'extrait sec des laits contiennent une certaine proportion de carbonates alcalins, dont la réaction sur l'oxyde de chrome, en présence de l'air, détermine la formation de chromate jaune de potassium ; cette réaction ne peut pas être instantanée, puisqu'elle nécessite une pénétration de l'oxygène de l'air au contact de toutes les parties de l'oxyde de chrome distribuées dans la masse des cendres, et l'on constate, en effet, qu'elle n'est complète qu'au bout de plusieurs minutes. On reconnaît que la réoxydation s'est produite lorsque les cendres, vertes au début de la calcination, ont pris en totalité la teinte jaune (rougeâtre à chaud) du chromate de potassium.

Il ne suffit donc pas d'incinérer l'extrait sec du lait jusqu'à combustion complète de la matière organique ; la calcination doit être prolongée jusqu'à production de cette coloration jaune qui démontre que *le chrome est bien réoxydé*.

Il faut cependant se garder de dépasser le rouge sombre, parce qu'une température plus élevée est inutile pour la transformation de l'oxyde de chrome ; d'autre part, on s'exposerait, en poussant trop loin la température, à déterminer une volatilisation des chlorures qui serait d'autant plus importante que le temps de chauffe aurait été plus prolongé.

---

### **Recherche des saponines dans les produits vendus pour faire mousser les boissons.** — M. LOUCHEUX

(*Annales des falsifications* de juillet 1912). — On sait que les saponines jouissent de la propriété de faire mousser les liquides qui en contiennent, et cette propriété a été mise à profit pour fabriquer des produits spéciaux dits *mousseux pour boissons*. Les saponines étant douées de vertus plus ou moins toxiques, le Conseil supérieur d'hygiène publique de France, dans sa séance du 11 avril 1910, en a proscrit l'emploi dans les produits alimentaires. Malgré cette proscription, il se trouve encore parfois des *mousseux* qui en renferment ; c'est un de ces produits qu'a eu entre les mains M. Loucheux sous la dénomination de *mousseux sans saponine*. Ce produit était brun, épais, amer et de réaction acide.

Une analyse sommaire avait donné les résultats suivants :

Extrait à 100° . . . . .	53,31 p. 100
Cendres . . . . .	2,40 —
Acidité (en $\text{SO}_4\text{H}^2$ ) . . . . .	7,84 —

La saponine y fut recherchée par le procédé Ruhle, qui est généralement recommandé; ce procédé consiste à combiner la saponine avec le phénol et à soumettre la combinaison à deux réactions que l'auteur signale comme caractéristiques : 1<sup>o</sup> coloration rose, puis rouge-pourpre et enfin violette au contact de l'acide sulfurique concentré ; 2<sup>o</sup> coloration violette, puis verte et enfin grise avec le réactif de Frøehde. Les recherches donnèrent des résultats négatifs.

M. Loucheux fut surpris de la constatation qu'il avait faite et il poussa plus loin ses investigations, il chercha à isoler, sinon à l'état de pureté absolue, du moins avec le minimum d'impuretés, la saponine en nature ; pour cela, il eut recours au procédé de Kobert légèrement modifié ; il précipita le liquide suspect par le sous-acétate de plomb ; il centrifugea le précipité ; il reprit par l'eau le précipité plombique et sépara le plomb par l'hydrogène sulfuré ; il filtra, puis concentra le filtratum ; il reprit par l'éther (dans lequel les saponines sont insolubles) le liquide concentré, afin d'enlever les dernières traces d'acide acétique ; il filtra, lava à l'éther, reprit par l'eau chaude et évapora à siccité la solution aqueuse ; il obtint ainsi un extrait brillant, de saveur irritante, donnant un sucre réducteur par doublement au contact de l'acide sulfurique, possédant à un très haut degré le pouvoir moussant et ne donnant pas de réaction colorée avec l'acide sulfurique concentré. Ce sont là des propriétés qui sont celles des saponines.

M. Loucheux conclut en faisant observer que le procédé de Kobert est celui qui, pour le moment, convient le mieux pour la recherche des saponines.

Quant aux réactions colorées qu'on doit obtenir avec le procédé de Ruhle, il n'y a rien de surprenant à ce qu'elles fassent défaut, étant donné qu'elles ne peuvent être probantes qu'à la condition d'être essayées sur des corps absolument purs et de composition chimique bien définie. Or, il est très difficile d'isoler à l'état de pureté parfaite un composé organique dilué avec un grand nombre d'impuretés dont on ignore la composition.

D'autre part, les saponines sont nombreuses, et leur étude chimique n'est pas faite ; tout au plus peut-on dire qu'elles semblent constituer des glucosides ; certaines sont acides ; d'autres sont neutres. Rien de surprenant à ce que certaines d'entre elles ne donnent pas de colorations avec l'acide sulfurique concentré et avec le réactif de Frøehde et par conséquent échappent au procédé de Ruhle.

---

**Essai simple et rapide de l'essence de térébenthine à l'aide du térénaire.** — M. DELFOUR (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1912). — Le térénaire qu'a fait construire M. Delfour est destiné à permettre aux ache-

teurs d'essence de térébenthine d'y rechercher les substances dont les fraudeurs ont l'habitude de l'additionner. Ces substances sont : 1<sup>o</sup> les *adullérants normaux* : la *colophane*, la *gemme*, l'*essence vive* et l'*huile de résine* ; 2<sup>o</sup> les *adullérants anormaux* : les *produits pétrolifères* (*pétrole lampant*, *essence de pétrole* et surtout le *white spirit*, de densité 0,735, qui a le même point d'ébullition que l'essence de térébenthine), le *benzol*, le *tétrachlorure de carbone* (qu'on a proposé pour masquer le white spirit), l'*essence de bois de pin du Nord ou de Russie* (qui n'est pas obtenue par la distillation aqueuse des sucs oléorésineux du pin et qui est toxique).

Le *térénaire* de M. Delfour (qui est construit par M. Fougerolle, rue des Menuts, 74, à Bordeaux) constitue un nécessaire composé de trois pièces : 1<sup>o</sup> un *téréacidimètre*, qui sert à déterminer l'*indice d'acidité* (I. A.) de l'essence essayée ; 2<sup>o</sup> un *térésolumètre*, au moyen duquel on détermine l'*indice de solubilité* dans l'alcool éthylique à 77° avant la rectification (I. S. 1) et l'*indice de solubilité* après rectification (I. S. 2) ; 3<sup>o</sup> un *alambic*, qui sert à déterminer l'*indice d'ébullition* (I. E.).

*Indice d'acidité.* — Pour déterminer I. A., on prend le *téréacidimètre*, qui est composé d'un tube gradué *ad hoc*, dans lequel on verse 10 cc. du réactif acidimétrique suivant :

Potasse caustique N/40. . . . .	417 cc. 50
Eau distillée . . . . .	500 —
Solution alcoolique de phénolphthaléine à 1 p. 100 . . . . .	50 —
Alcool à 95° — q. s. pour compléter. . . . .	1.000 —

On introduit alors dans le tube 5 cc. de l'essence à essayer, c'est-à-dire jusqu'au trait marqué sur le tube ; on bouche ; on agite. Si le liquide se décolore, cela signifie que l'essence est trop acide et que l'essence n'est pas marchande.

*Indice de solubilité avant rectification.* — Pour déterminer I. S. 1, on se sert du *térésolumètre*, qui est constitué par un matras de forme allongée, jauge à 30 cc. ; on y verse 1 cc. d'essence, puis de l'alcool éthylique à 77° jusqu'au trait de jauge ; on bouche et l'on agite ; on introduit dans le matras un thermomètre de précision ; on plonge l'appareil, dans lequel le mélange a un aspect laiteux, dans un bain-marie, jusqu'à dissolution complète ; on laisse refroidir à l'air libre en retournant constamment l'appareil sur lui-même, et l'on note la température au moment précis où le mélange devient uniformément louche ; on répète plusieurs fois cette expérience, et l'on prend la moyenne des températures observées, qu'on exprime en dixièmes de degré ; si, par exemple, le louche s'est produit à 20°5, on dit que I. S. 1 = 205. Pour une essence marchande, cet indice ne doit pas dépasser 230.

*Indice d'ébullition.* — Pour déterminer I. E., on se sert de l'alambic dans lequel on doit distiller l'essence pour obtenir l'indice de solubilité après rectification. On introduit 10 cc. d'essence avec 40 à 50 cc. d'eau dans le ballon de l'appareil, qui est un bal-

lon à distillation fractionnée ordinaire; on ajoute quelques fragments de ponce pour régulariser l'ébullition; le col du ballon est muni d'un bouchon traversé par le même thermomètre qui a servi dans le téréolumètre; le réservoir à mercure du thermomètre doit arriver un peu au-dessus de l'orifice du tube abducteur du ballon; à ce tube est adapté un réfrigérant en verre d'Allihn; on chauffe le ballon, et on lit la température lorsque le mélange commence à distiller. Cette température doit être 95 ou 96° et se maintenir à ce point pendant toute la durée de la rectification; si elle est inférieure à 95°, on peut considérer l'essence comme fraudée.

*Indice de solubilité après rectification.* — Le produit de la distillation est recueilli dans un petit récipient florentin; l'eau se sépare mécaniquement; lorsque le thermomètre atteint 98°, on enlève le feu; on sèche le distillatum en l'agitant avec du chlorure de calcium fondu, et l'on filtre; on a ainsi l'essence rectifiée, sur laquelle on détermine I. S. 2. Pour cela, on introduit 1 cc. d'essence rectifiée dans le téréolumètre, qui a été bien nettoyé, et l'on procède comme on l'a fait précédemment pour déterminer I. S. 1. L'indice de l'essence rectifiée ne doit pas dépasser 185.

Ces diverses opérations ne demandent pas plus d'une heure.

En définitive, pour qu'une essence soit marchande, il faut : 1° qu'elle ne décolore pas le réactif rouge acidimétrique; 2° que son I. S. 1 ne soit pas supérieur à 230; 3° que son I. S. 2 ne soit pas supérieur à 185; 4° elle ne doit pas commencer à distiller à une température inférieure à 95°.

Les produits pétrolifères augmentent I. S. 2; l'essence de bois, la benzine et le tétrachlorure de carbone l'abaissent. I. E. est abaissé sensiblement par la présence de quelques gouttes seulement de benzine ou de tétrachlorure de carbone.

Voici un tableau indiquant ce que sont les 4 indices ci-dessus mentionnés pour l'essence marchande, l'essence rectifiée et l'essence fraudée :

	I. A.	I. S. 1	I. S. 2	I. E.
Essence pure rectifiée . . . . .	0.00	185	185	95
— marchande (limite) . . . . .	1.50	230	185	95
Essence pure { colophane . . . . .	8.60	155	185	95
et { huile de résine brute . . . . .	2.15	300	185	95
rectifiée { huile de résine blanche. . . . .	0.10	340	185	95
additionnée { white spirit . . . . .	0.00	230	230	95
de { tétrachlorure de carbone. . . . .	0.00	au-dessous de 0°	au-dessous de 0°	75
5 p. 100 de { benzol . . . . .	0.00	140	140	80

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Réaction sensible du tungstène et du molybdène en présence d'un mélange d'iodure de potassium et de nitrate de mercure.** — M. E. KAFKU (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 482). — La solution neutre dans laquelle on recherche l'acide tungstique ou molybdique est additionnée d'une goutte d'une solution saturée de nitrate de mercure, de 1 cc. à 1cc.5 d'HCl concentré et d'un excès d'iodure de potassium; on agite énergiquement jusqu'à dissolution complète de l'iodure de mercure vert qui se forme tout d'abord. Il apparaît aussitôt ou peu de temps après une coloration bleue de la solution. Les solutions concentrées de tungstates donnent, outre le mercure précipité, un précipité bleu soluble dans un excès d'HCl concentré. On peut ainsi décèler nettement 0milligr.2 de tungstate de sodium. La sensibilité de la réaction est équivalente à celle du chlorure d'étain ou du zinc et de l'acide. Par un repos prolongé ou en chauffant, il se sépare de l'iode, qui oxyde à nouveau l'oxyde bleu réduit, et la solution se colore en jaune.

Pour la recherche du molybdène, on peut facilement combiner cette réaction à celle de Braun au sulfoeyanure de potassium; l'oxyde bleu réduit est coloré en rouge sang par ce sel, qu'on ajoute après la réaction ci-dessus. Dans les solutions diluées, la coloration bleue passe aussitôt à l'orangé, et l'on peut extraire par l'éther cette nouvelle coloration.

Le nitrate de mercure et l'iodure de potassium réagissent suivant l'équation  $Hg^2(AzO^3)^2 + 4KI = K^2(HgI^4) + 2KAzO^3 + Hg$ .

La réaction avec les tungstates et les molybdates repose sans doute sur la décomposition facile de l'acide iodhydrique en I et H et sur sa propriété réductrice. En présence du nitrate de mercure en solution acide, l'iode est combiné sous une forme complexe, de sorte que l'action réductrice de HI est augmentée.

Le cyanure de potassium, qui réagit avec le nitrate de mercure comme l'acide iodhydrique, ne donne aucune réduction.

E. S.

### **Nouvelle méthode pour la séparation du thorium.**

— MM. T. O. SMITH et C. JAMES (*The Journ. of. the american chemical Society*, 1912, p. 281). — Dans leurs recherches sur la séparation des terres rares, les auteurs ont observé que l'acide sébacique donne, dans une solution neutre d'un sel de thorium, un précipité qui paraît être quantitatif.

Le sébate de thorium est un précipité granuleux, volumineux, qui se dépose rapidement et se filtre aisément. Les solutions con-

tenant du cérium, du lanthane, de l'yttrium, etc., ne donnent aucun précipité avec l'acide sébacique, même à l'ébullition.

Des essais comparatifs faits par les auteurs, en employant la méthode à l'acide oxalique et à l'eau oxygénée, et celle à l'acide sébacique, ont montré que celle-ci est tout à fait comparable à la première, soit en opérant sur des solutions contenant du nitrate de thorium pur, soit sur ces mêmes solutions additionnées de doses variées de cérium, de lanthane, de praséodyme, de néodyme, de samarium, de gadolinium, etc.

Les auteurs n'ont point étudié l'action des sels de dysprosium, d'erbium, de thulium, etc., sur l'acide sébacique, car ces éléments ne se trouvent généralement qu'en très petite quantité dans les minerais contenant du thorium.

L'acide sébacique se dissout à 17° dans 1.000 parties d'eau, et dans 40 parties à 65° ; à l'ébullition, il donne une solution assez concentrée pour en permettre l'emploi assez pratique.

Quelques autres acides organiques ont été étudiés ; en voici les résultats :

*L'acide phénoxyacétique*  $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$  précipite le thorium presque quantitativement de ses solutions neutres, mais le précipité obtenu est un peu soluble dans l'eau.

*L'acide mucique*  $(\text{CHOH})_4(\text{COOH})_2$  donne un précipité qui filtre lentement et n'est pas quantitatif.

*L'acide anisique*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COOH}$  ne précipite que partiellement le thorium de ses solutions neutres.

*L'acide aspartique*  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COAzH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$  donne à l'ébullition, dans une solution neutre de nitrate de thorium, un précipité qui ne peut pas être séparé par filtration.

*L'acide pyrotartrique*  $\begin{array}{l} \text{CH}^3\text{CHCOOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ , ajouté à froid à une solution neutre de nitrate de thorium, ne donne aucun précipité, mais, à l'ébullition, il se forme rapidement un précipité grumeleux ; si l'on filtre, la solution ne contient plus de thorium. Il semble donc que cet acide pourrait être employé pour la séparation quantitative du thorium. Le prix de l'acide pyrotartrique étant plus élevé que celui de l'acide sébacique, il n'y a aucun avantage à remplacer ce dernier par l'acide pyrotartrique.

*L'acide oxanilique*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AzHCOCO}$  précipite les autres terres rares aussi bien que le thorium de leurs solutions neutres, mais, si les solutions sont légèrement acides, le thorium se précipite seul ; en augmentant la proportion d'acidité libre, le thorium se redissout.

Tous les acides qui viennent d'être passés en revue, à l'exception de l'acide oxanilique, ne donnent aucun précipité avec les

autres terres rares dans leurs solutions neutres, soit à froid, soit à chaud. H. C.

**Réaction colorée des hyposulfites.** — M. CASOLASI (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 210). — L'auteur emploie comme réactif une solution aqueuse de nitroprussiate de sodium à 5 p. 100, qu'il expose d'abord à l'action de l'air et de la lumière jusqu'à ce qu'elle ait pris une coloration brune. Si l'on ajoute quelques gouttes de cette solution filtrée à une solution diluée d'hyposulfite, il se forme une coloration bleue, qui, avec une solution N/10, prend toute son intensité au bout de 10 à 15 minutes. Il se produit une coloration verte au bout de quelques minutes avec une solution N/100 et au bout d'une demi-heure avec une solution N/1000. En ajoutant une ou deux gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium, on obtient cette coloration verte même avec une solution N/10000. A. B.

**Dosage du cuivre; modification de la méthode iodométrique.** — M. E. C. KENDALL (*Chemical News*, 1912, 1<sup>er</sup> semestre, p. 184). — Pour le dosage du cuivre, les méthodes les plus connues sont : par l'électrolyse, par l'iode ou par le cyanure ; la méthode par l'électrolyse exige un temps très long et des appareils coûteux ; les méthodes à l'iode ou au cyanure permettent, au contraire, un dosage rapide ; cette dernière méthode a sur la première le grand avantage d'être plus simple, mais elle a l'inconvénient d'être un peu moins exacte.

L'auteur s'est efforcé de rendre plus rapide encore le procédé à l'iode, tout en lui conservant son exactitude.

Les solutions qu'il recommande sont les suivantes :

*Solution d'hypochlorite de soude.* — Celle-ci s'obtient en faisant bouillir un mélange de 112 gr. d'hypochlorite de chaux et de 100 gr. de carbonate de soude anhydre dans 1200 gr. d'eau ; lorsque la chaux est précipitée à l'état de carbonate, la solution est filtrée, et sa concentration est déterminée comme suit : 5 cc. de la solution d'hypochlorite sont ajoutés à 100 cc. d'eau contenant 5 cc. d'une solution de KI à 30 p. 100, puis on acidule avec quelques gouttes d'HCl étendu ; l'iode mis en liberté est titré avec une solution d'hyposulfite de soude N/10 ; on ajuste la solution d'hypochlorite de façon que 5 cc. de celle-ci correspondent à 30 cc. d'hyposulfite N/10.

*Solution de phénol.* — Solution aqueuse et incolore de phénol à 5 p. 100.

*Solution de soude caustique.* — Celle-ci est préparée à 20 p. 100 de NaOH.

*Solution d'acide acétique.* — Celle-ci doit contenir 50 p. 100 d'acide.

*Solution d'iodure de potassium.* — Solution contenant 30 p. 100 de KI.

*Solution d'hyposulfite de soude.* — L'auteur recommande deux solutions : l'une *concentrée*, dont chaque cc. correspond à 6 milligr. de cuivre ; l'autre, *faible*, dont chaque cc. correspond à 1 milligr. de cuivre. La première solution est ajoutée à la liqueur cuivrique à titrer jusqu'à ce que l'iode mis en liberté ne donne plus qu'une coloration jaune paille à la solution ; on ajoute de la solution d'amidon, puis on achève le titrage avec la liqueur d'hyposulfite *faible*.

Les solutions d'hyposulfite sont titrées au moyen de cuivre pur électrolytique, en suivant la marche qui va être indiquée plus loin. On emploie pour cela 150 à 200 milligr. de cuivre, qu'on dissout dans 6 à 8 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  à 50 p. 100 d'acide.

*Amidon.* — La meilleure préparation d'amidon pour cet essai est celle qu'on obtient en dissolvant 0gr. 5 d'amidon soluble de Kahlbaum dans 100 cc. d'eau ; on obtient ainsi une solution limpide, qui est d'une sensibilité extrême à l'iode.

*Mode opératoire.* — Si le cuivre est à l'état métallique, on en dissout de 200 à 300 milligr. dans une fiole de 300 cc. à l'aide de 5 à 10 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  à 50 p. 100 ; il en est de même si l'on est en présence d'oxyde ou de sulfure. Si, au contraire, on se trouve en présence d'un sel de cuivre (sulfate, chlorure ou autres sels en solution), il faut prendre de celle-ci une quantité correspondant à 100-300 milligr. de cuivre.

Ayant le cuivre en solution dans une fiole de 300 cc. et sous un volume compris entre 50 et 60 cc., l'acidité libre est neutralisée de façon qu'elle ne soit pas supérieure à 4 ou 5 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré ; une plus grande acidité doit être évitée, et la température de la solution ne doit pas dépasser 25° ; on ajoute à celle-ci 5 cc. d'hypochlorite de soude, et l'on mélange par un mouvement rotatoire. Si la couleur bleue de la solution de cuivre passe à une teinte verdâtre, c'est que la proportion d'hypochlorite est suffisante ; il en est de même s'il y a mise en liberté de chlore ; on laisse en repos pendant deux minutes, après quoi on ajoute 10 cc. de la solution de phénol aussi rapidement que possible ; on souffle dans la fiole pour éliminer le chlore gazeux qui se trouve dans l'air confiné de celle-ci, et ses parois sont rincées avec un jet d'eau.

A ce point de l'essai, on ajoute à la solution de la liqueur de soude jusqu'à obtention d'un très léger précipité, puis on acidule de nouveau avec la solution d'acide acétique ; quelques gouttes de cet acide suffisent. 10 cc. de solution d'iodure de potassium sont maintenant ajoutés, et l'iode mis en liberté est titré avec la solution *forte* d'hyposulfite de soude, puis le dosage est terminé avec la solution *faible* après addition d'amidon.

Les résultats obtenus avec cette nouvelle méthode sont très

exacts, et, dans de nombreux essais, l'auteur a obtenu comme erreur maxima 0,1 p. 100 en moins de la quantité de cuivre réelle.

H. C.

**Analyse du lithopone.**— MM. W. L. AUSTIN et A. KEANE (*The Analyst*, 1912, p. 238). — La détermination de la valeur industrielle d'un lithopone commercial comporte le dosage du *sulfure de zinc*, de l'*oxyde de zinc* et du *sulfate de baryte*. Plusieurs autres composés de zinc peuvent se trouver aussi dans le lithopone, comme le *carbonate de zinc*, le *sulfate neutre de zinc* et le *sulfate de zinc basique*; Coffignier a montré qu'il fallait se préoccuper de la présence des sels solubles de zinc et de celle d'un

*hydroxysulfure de zinc*  $\text{Zn} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{HS} \end{cases}$  qu'on peut rencontrer dans le lithopone lorsqu'il n'a pas été fortement calciné; néanmoins, ces derniers produits doivent être regardés comme anormaux et ne doivent pas exister dans les lithopones soigneusement préparés et convenablement lavés.

D'autre part, le lithopone peut quelquefois contenir une petite quantité de *carbonate de baryte*, de l'*oxyde de fer*, de l'*alumine*, de la *chaux* et de la *magnésie*.

La détermination de ces produits secondaires est rarement exigée; leur présence n'a d'importance que pour choisir une méthode d'analyse sur laquelle ils ne peuvent avoir d'influence pour le dosage des éléments principaux.

Les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour l'analyse du lithopone se résument à doser le *zinc total*, le *soufre total* et le *sulfate de baryte*. En calculant le soufre total comme sulfure de zinc et retranchant le zinc combiné au soufre du zinc total, on peut calculer la proportion des autres composés de zinc qu'on exprime généralement en oxyde de zinc. Comme contrôle, on peut doser directement l'oxyde de zinc et le carbonate de zinc en traitant le produit par l'acide acétique dilué ou par un mélange d'acétate de soude et d'acide acétique.

Pour rendre plus pratiques les opérations précédentes, les auteurs se sont arrêtés à la méthode suivante :

5 gr. de l'échantillon de lithopone, très finement pulvérisés, sont traités par HCl concentré, dans lequel on ajoute un peu de chlorate de potasse; le tout est chauffé au bain-marie jusqu'à réduction à un faible volume; on ajoute de l'eau bouillante, et le sulfate de baryte est recueilli sur un filtre et soigneusement lavé; le filtratum et les eaux de lavage sont réunis dans une fiole jaugée de 250 cc. et amenés au trait de jauge; une portion de cette liqueur est mesurée, et le zinc est dosé par la méthode de Voigt, qui exige :

1° Une solution de ferrocyanure de potassium obtenue en dis-

solvant 46 gr. du sel cristallisé dans un litre d'eau. Cette solution est titrée à l'aide d'une solution de chlorure de zinc contenant 12gr.4476 d'oxyde de zinc pur par litre ; chaque cc. de cette solution correspond à 0gr.010 de zinc.

2° Une solution d'acide tartrique contenant 200 gr. de cet acide par litre.

3° Une solution de chlorure ferrique contenant 60 gr. de ce sel par litre.

Pour le dosage du zinc, on prend 50 cc. de la liqueur, 10 cc. de la solution d'acide tartrique et 10 cc. de la solution de chlorure ferrique ; le tout est amené avec de l'eau au volume de 200 cc. environ, puis rendu alcalin par addition d'ammoniaque ; on titre alors avec la solution de ferrocyanure ; pour déterminer la fin de la réaction, on ajoute une goutte de la solution à de l'acide acétique dilué (1 : 3) placé sur une soucoupe en porcelaine, et cela jusqu'à obtention d'une coloration bleue permanente.

Pour le dosage du soufre contenu à l'état de sulfure de zinc, on pèse 0gr.50 de l'échantillon, qu'on oxyde par le brome ; on ajoute de l'eau et HCl ; le sulfate de baryte est filtré ; dans le filtratum ; on dose l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum. En calculant le soufre trouvé comme sulfure de zinc et déduisant le zinc à l'état de sulfure de zinc total déterminé volumétriquement, on obtient par différence l'oxyde de zinc.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus par cette méthode avec trois différents échantillons de lithopone.

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Sulfate de baryte. . . . .	64,36	67,59	72,80
Sulfure de zinc . . . . .	30,98	27,82	24,14
Oxyde de zinc . . . . .	0,55	1,82	0,88
Chaux, oxyde de fer, carbonate de baryte . . . . .	4,11	2,77	2,18

Dans l'échantillon I, le zinc a été aussi déterminé à l'état de sulfure par précipitation ; le résultat obtenu a été de 21,44 p. 100 de zinc, alors qu'on a trouvé 21,20 p. 100 par un dosage volumétrique. La détermination de l'oxyde de zinc par le calcul a été contrôlée en traitant à froid 2 gr. de chaque échantillon de lithopone avec une solution d'acide acétique à 5 p. 100, et en agitant de temps en temps ; au bout d'une heure, le zinc soluble a été séparé par filtration et précipité à l'état de sulfure, puis finalement estimé comme oxyde par la manière usuelle ; les résultats obtenus ont été les suivants :

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Oxyde de zinc (calculé) . . . . .	0,55	1,82	0,88
Oxyde de zinc (dosage direct) . . . . .	0,75	1,70	0,90

Ces résultats montrent qu'on peut se borner, dans une analyse

de lithopone, au dosage indirect de l'oxyde de zinc et aussi que, dans les échantillons analysés, les composés de zinc autres que le sulfure ne s'y trouvent qu'à l'état d'oxyde.

H. C.

**Identification et séparation de certaines matières colorantes** — MM. A. CHASTON CHAPMAN et A. SIEBOLD

(*The Analyst*, 1912, p. 339).— La méthode imaginée par les auteurs consiste à employer 10cc. de la solution de matière colorante qui doit en contenir 1gr. par litre et à l'agiter pendant plusieurs minutes avec 5gr. de kaolin préalablement délayé avec 10cc. d'eau ; le mélange est finalement filtré sur un entonnoir Buchner en s'aidant de la trompe à vide.

Les matières colorantes expérimentées par les auteurs peuvent se diviser en trois classes :

1° Matières colorantes qui sont entièrement absorbées dans ces conditions par le kaolin.

2° Matières colorantes qui ne sont que partiellement absorbées, en donnant un kaolin coloré, duquel la matière colorante peut être extraite par lavage à l'eau.

3° Matières colorantes qui ne sont pas absorbées d'une manière appréciable par le kaolin.

Le tableau suivant donne la liste des matières colorantes qui ont été étudiées et leur manière de se comporter à l'essai ci-dessus.

Matières colorantes absorbées	Matières colorantes partiellement absorbées et dont la couleur peut être extraite par lavage à l'eau	Matières colorantes non absorbées.
Rouge Congo. Safranine. Magenta. Rouge neutre. Vert malachite. Vert brillant. Bleu de méthylène. Brun Bismarck. Crystal violet. Violet de méthyle B extra. Auramine.	Vert acide. Bleu patenté. Bleu soluble.	Magenta acide. Eosine. Erythrosine. Fluorescéine. Méthylorange. Tropécoline. Orangé IV. Ponceau 4R. Bordeaux R. Rouge Soudan. Tartrazine. Jaune de naphтол. Acide picrique. Vert de naphтол. Carmin d'indigo. Cochenille.

Trois kaolins de provenance différente ont été expérimentés au point de vue de leur pouvoir absorbant à l'égard des matières colo-

rantes ; il a été reconnu que ceux-ci ne présentent entre eux que de très légères différences ; toutefois, pour être certain qu'un kaolin convient pour l'essai des matières colorantes, on le soumet à l'essai suivant :

On mélange 10 cc. d'une solution aqueuse de jaune de naphтол à 0,1 p.100 avec 5 cc. d'une solution aqueuse de bleu soluble également à 0,1 p.100. Dans le cas d'un kaolin excellent, 5 gr. de celui-ci doivent suffire pour la séparation complète des deux couleurs, et le filtratum doit être *jaune* sans mélange de *bleu*.

Des séparations satisfaisantes de matières colorantes ont été obtenues par la méthode imaginée par les auteurs. Par exemple ils ont pu séparer le *violet de méthyle B extra* d'avec le *jaune de naphтол*, le *crystal violet* d'avec le *jaune de naphтол*, le *crystal violet* d'avec l'*éosine*, l'*auramine* d'avec le *vert de naphтол*, d'avec le *carmin d'indigo* et d'avec le *magenta acide*, le *magenta* d'avec la *tropéoline*, le *bleu de méthylène* d'avec la *cochenille* (en solution à 1 p.100), le *vert malachite* d'avec la *tropéoline*, le *bleu de méthylène* d'avec la *tartrazine*, le *crystal violet* d'avec le *méthylorange*, le *bleu soluble* (5 cc. seulement) d'avec le *jaune de naphтол*.

Dans quelques cas, il a été constaté que, quoique une matière colorante soit facilement soluble dans l'alcool, ce dissolvant ne peut l'éliminer du kaolin coloré par elle ; cette propriété permet d'effectuer une séparation approximative d'un mélange de trois couleurs. Par exemple, 5 gr. de kaolin ayant été agités avec une solution colorée de la manière décrite plus haut, le mélange, après filtration, a laissé sur le filtre un kaolin qui, après deux ou trois lavages à l'eau chaude, a été traité par l'alcool chaud. Les résultats obtenus dans ce cas sont consignés dans le tableau suivant :

{ { {	Ponceau 4R :	filtratum aqueux	rouge
	Crystal violet :	filtratum alcoolique	pourpre
	Safranine :	kaolin	rose
{ { {	Jaune de naphтол :	filtratum aqueux	jaune
	Magenta :	filtratum alcoolique	rouge
	Bleu de méthylène :	kaolin	bleu pourpré
{ { {	Fluorescéine :	filtratum aqueux	rose foncé et fluorescent
	Vert brillant :	filtratum alcoolique	vert
	Rouge Congo :	kaolin	rose

Dans ces essais, la coloration finale du kaolin était due à la safranine, au bleu de méthylène et au rouge de Congo.

H. C.

---

**Nouvelle méthode d'analyse chimique sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.** — M. HANS TRAPP (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 475). — La réduction des oxydes métalliques se fait par une solution aqueuse d'acide sulfureux ;

si la solution contient un peu de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , les terres alcalines précipitent partiellement à l'état de sulfates, qu'on peut séparer d'après les méthodes habituelles; on chauffe à l'ébullition la solution, éventuellement filtrée, jusqu'à expulsion de l'acide sulfureux, et l'on ajoute  $\text{HCl}$ . Le plomb, l'argent et l'oxydure de mercure précipitent et sont identifiés d'après les méthodes ordinaires. La solution limpide est oxydée par quelques gouttes d' $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré pour faire passer le fer au maximum; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à commencement de précipitation, puis du sulfure d'ammonium. Pour gagner du temps, on peut ici comme pour toutes les précipitations qui vont suivre, faire un essai préalable sur quelques gouttes; si l'on ne doit pas rechercher le sodium, on peut précipiter par le sulfure de sodium. Il faut cependant observer que le sulfure de mercure est facilement soluble dans le sulfure de sodium.

Après digestion suffisante, on filtre; la solution contient le potassium, le sodium, le calcium, le baryum, le strontium, le magnésium, l'étain, l'arsenic et l'antimoine; le résidu contient le mercure à l'état d'oxyde, le plomb, le bismuth, le chrome, l'aluminium, le zinc, le fer, le manganèse, le cuivre, le cadmium, le cobalt et le nickel. Le tableau ci-après résume la marche à suivre préconisée par l'auteur.

*Solution.* — Additionnée d' $\text{HCl}$  pour précipiter  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{As}$ , qu'on sépare comme d'habitude, de même que  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  et  $\text{Mg}$  restés en solution.

Le résidu est traité par  $\text{AzO}^3\text{H}$ ; l'insoluble est du  $\text{HgS}$ ; dans la solution restent les autres métaux.  $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$  précipitent  $\text{SO}^4\text{Pb}$ ; l'eau précipite  $\text{Bi}(\text{OH})^3$

Traitement par une lessive de soude; en solution  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ; le sulfure d'ammonium précipite  $\text{Zn}$ ; le chlorure d'ammonium  $\text{Al}$ .

Le résidu est mis à digérer avec du sulfure d'ammonium, puis traité par  $\text{HCl}$ ; en solution  $\text{Mn}$  et  $\text{Fe}$ .

L'insoluble est dissous dans l'acide nitrique:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ .

La poudre de zinc précipite  $\text{Cu}$  et  $\text{Cd}$ , en solution il reste  $\text{Ni}$  et  $\text{Co}$ .

On peut également traiter les sulfures par  $\text{HCl}$  et suivre la marche ci-dessous :

*Solution.* —  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ .  
Traitement par la lessive de soude; on dissout  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$  et  $\text{Zn}$ ; dans l'insoluble, il reste  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ .

*Résidu.* —  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ .

On dissout par  $\text{AzO}^3\text{H}$ , il ne reste que  $\text{Hg}$  insoluble.

On continue comme ci-dessus.

E. S.

**Influence de la solution de permanganate de potassium sur les corps organiques.** — M. J. HETPER (2<sup>e</sup> communication (1)) (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 409).

— Dans le premier travail qu'il a publié, l'auteur a montré que l'action du permanganate de potassium sur les corps organiques est en relation avec leur constitution ; il a continué ses recherches en faisant agir le réactif en solution alcaline. Après plusieurs essais, il a constaté que, pour l'oxydation quantitative de la plupart des substances organiques, il était nécessaire, en milieu alcalin, d'opérer avec des solutions de permanganate plus concentrées qu'en milieu acide et que la température de l'ébullition n'était pas toujours la plus convenable. Dans ces nouveaux essais, il a employé de préférence une liqueur alcaline N/2, contenant par litre 40 gr. d'hydroxyde de sodium solide. Ces solutions furent employées à une dilution de 25p.100 et portées à l'ébullition au bain-marie avec une quantité correspondante de substance ; on décolore ensuite la liqueur encore chaude avec l'acide oxalique contenant 75 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré par litre, et l'on titre l'excès avec le permanganate N/2 contenant par litre 40 gr. d'acide phosphorique cristallisé ; la solution de permanganate alcaline ne se prête pas au titrage, car son égouttage dans le liquide acide donne lieu à la formation d'oxyde brun qui ne se redissout pas aisément et qui rend difficile la réaction finale. Toutes ces liqueurs N/2 se conservent sans altération pendant plusieurs mois.

On a déjà trouvé, parmi les produits intermédiaires de l'oxydation par le permanganate de potassium, les acides oxalique, acétique, formique, malonique et benzoïque ; aussitôt après l'acidification de la solution chaude, l'acide oxalique est oxydé par l'excès de réactif. L'acide formique est très facilement oxydable par le permanganate de potassium alcalin. L'acide malonique est oxydé à chaud par les solutions acides et alcalines de permanganate. Il en est autrement des acides acétique et benzoïque ; le premier est aussi peu attaqué par le permanganate alcalin qu'en solution acide, mais sa formation n'y est pas aussi simple.

Dans l'action des solutions alcalines de permanganate sur les combinaisons de la série aliphatique, l'oxydation se fait d'autant plus facilement que le corps étudié contient moins de chaînes de carbone. Inversement, dans l'action des solutions acides, l'oxydation est d'autant plus facile que le corps essayé appartient à une série plus élevée.

Les combinaisons qui contiennent dans leur constitution des radicaux alkylés sont oxydées, en solution alcaline, au delà de la formation possible de l'acide gras correspondant ; cette oxydation va donc ici plus loin qu'en milieu acide, et son degré est en

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 235.

relation avec la température du liquide réagissant ; elle varie aussi, comme dans le cas précédent, suivant la constitution du produit intermédiaire formé.

Les corps qui sont peu ou point attaqués par la solution acide de permanganate de potassium et qui, par conséquent représentent les produits d'oxydation mentionnés ci-dessus sont également peu attaqués par la solution alcaline. Mais leur formation, pendant l'oxydation des combinaisons dont elles dérivent, est plus limitée, comme il est dit ci-dessus, par l'action des solutions alcalines que par celle des solutions acides.

Les composés acides sont plus facilement oxydés par le permanganate de potassium acide que par le permanganate alcalin.

E. S.

---

### **Dosage de petites quantités d'alcool méthylique.**

— M. C. SIMMONDS (*The Analyst*, 1912, p. 17). — L'auteur recommande le procédé suivant pour la recherche de petites quantités d'alcool méthylique dans les boissons alcooliques, les teintures médicinales, les essences artificielles de fruits, etc.

Le mélange alcoolique est préalablement purifié, si cela est nécessaire, soit par la méthode de Thorpe et Holmes (1), soit par une autre convenable : on dilue ensuite avec de l'eau ou bien on mélange avec de l'alcool éthylique suivant le cas, de façon à obtenir une liqueur ne contenant pas plus de 10 p. 100 d'alcool total en volume.

A 5 cc. du liquide ainsi préparé, placé dans un tube à essais, on ajoute 2 cc.5 d'une solution de permanganate de potasse à 2 p. 100, puis 0 cc.2 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré ; au bout de 3 minutes, on additionne le mélange de 0 cc.5 d'une solution d'acide oxalique à 9 gr.6 p. 100 ; on agite, et le liquide devient presque incolore ; 1 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré est ajouté au liquide, qui est finalement traité par 5 cc. de réactif de Schiff. Une coloration violette se développe au bout de quelques minutes, à moins que l'alcool méthylique ne soit en si faible trace qu'il faille alors attendre vingt ou trente minutes.

La coloration du réactif est due à l'action de la solution de fuchsine sur la formaldéhyde provenant de l'oxydation de l'alcool méthylique. Une quantité suffisante de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  doit se trouver dans le mélange afin d'éviter le développement de la coloration qui serait donnée par l'acétaldéhyde formée aux dépens de l'alcool éthylique.

Une expérience préliminaire doit être faite en suivant le *modus operandi* précédent pour rechercher approximativement la proportion d'alcool méthylique contenue dans le liquide à analyser. Suivant les indications données par ce premier essai, on dilue le

(1) *Journ. chem. Society*, 1903, 83, p. 314.

liquide si cela est nécessaire avec l'alcool éthylique à 10 p. 100, de façon que les 5 cc. employés à l'essai ne contiennent que 1 à 4 milligr. d'alcool méthylique. On répète alors l'essai à plusieurs reprises, en le comparant avec des liqueurs types d'alcool éthylique à 10 p. 100 contenant, pour 5 cc., 1, 2, 3, etc. milligr. d'alcool méthylique. Les colorations produites sont comparées dans des tubes de Nessler dans un colorimètre approprié.

Avec un réactif de Schiff bien préparé, on peut doser rapidement 3 milligr. d'alcool méthylique dans 5 cc. de liquide. Les meilleures teintes colorées qui se comparent le mieux sont celles données par un liquide ne contenant pas plus de 1 à 4 milligr. d'alcool méthylique pour 5 cc.

La liqueur type d'alcool méthylique qui sert de comparaison est préparée en dissolvant 1 gr. d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique à 10 p. 100, le tout amené au volume exact de 1 litre.

Cette solution est diluée suivant les cas avec une solution d'alcool éthylique à 10 p. 100, qu'on doit posséder en réserve.

Ce procédé présente l'avantage : 1° d'être rapide ; 2° de n'exiger qu'une petite quantité de liquide ; 3° d'être directement applicable aux distillatums de force alcoolique faible.

Le degré d'exactitude qu'on peut obtenir est résumé dans le tableau suivant :

*Grammes d'alcool méthylique pour 100 cc.*

Alcool méthylique présent	Alcool méthylique trouvé
0gr 003	0gr 004
0gr.028	0gr.029
0gr 044	0gr.046
0gr.072	0gr.072
0gr.100	0gr.104
0gr.300	0gr.492
1gr. "	0gr.968

Il est tout naturel de s'assurer au préalable que les liqueurs alcooliques ne contiennent pas de formaldéhyde. Le glycérol doit être également absent.

H. C.

**Recherche de l'acide benzoïque dans le lait.** — M. CECIL REVIS (*The Analyst*, 1912, p. 346). — 100 cc. de lait sont additionnés d'un égal volume d'eau et de 5 cc. d'une solution de carbonate de soude au dixième, puis portés à l'ébullition pendant 2 ou 3 minutes ; on ajoute 10 cc. d'une solution de chlorure de calcium au cinquième et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que la caséine soit entièrement coagulée ; on filtre après refroidissement ; le filtratum, après avoir été neutralisé par HCl en s'aidant d'un papier de tournesol, est additionné de 10 cc. de solution cuivrique de Fehling (non mélangés avec la solution tartrique),

puis de 10 cc. d'une solution d'hydrate de potasse (contenant 31 gr.18 par litre); on filtre de nouveau; ce nouveau filtratum est introduit dans un entonnoir à séparation, acidifié avec HCl et additionné de 50 cc. d'éther. L'éther est lavé trois fois avec de l'eau distillée employée en petite quantité.

A l'éther resté dans l'entonnoir on ajoute environ 10 cc. d'eau, puis 1 goutte de solution alcoolique de phénolphtaléine, et enfin de la solution de baryte hydratée jusqu'à ce que, après agitation énergique, la couche aqueuse reste colorée en rose; cette solution est filtrée et recueillie dans une capsule de porcelaine, puis évaporée jusqu'à réduction à 5 cc.; on filtre dans un tube à essais, puis on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique dilué au centième jusqu'à disparition de la coloration rose; 2 gouttes de cet acide sont ajoutées en plus. Le liquide ainsi préparé est additionné d'une goutte de solution neutre de chlorure ferrique récemment préparée; s'il existe de l'acide benzoïque, on obtient le précipité caractéristique bien connu.

Cette méthode permet de retrouver 0,02 p.100 d'acide benzoïque.

Pour l'examen d'une crème, on doit en prendre 50 cc., qu'on dilue à 200 cc. avec de l'eau, et l'on continue l'opération telle qu'elle est décrite ci-dessus.

H. C.

---

#### **Recherche et dosage des nitrates dans le lait.** —

MM. TILLMANN et SPLITTGERBER (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel*, 1911, p. 401). — On prend 25 cc. de lait, qu'on introduit dans une éprouvette qu'on peut fermer; on ajoute 25 cc. d'un mélange à parties égales d'une solution de sublimé corrosif à 5 p. 100 et d'HCl à 2 p. 100; on agite; on filtre; on prend 1 cc. du filtratum, qu'on additionne de 4 cc. de réactif à la diphénylamine (0 gr. 085 de diphénylamine, 190 cc. de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> au quart, puis SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> pur q. s. pour compléter 500 cc.); on agite, et l'on observe au bout d'une heure.

Pour le dosage, on procède par comparaison avec des solutions de nitrate de potasse de titre connu; toutefois, comme les principes contenus dans le sérum du lait atténuent la réaction, on fait une correction: on prépare une solution mère contenant 0 gr. 1871 de nitrate de potasse; on prend de cette solution 0 cc. 45, 0 cc. 85, 1 cc. 2, 1 cc. 5 et 2 cc., qu'on introduit dans des fioles jaugées; on ajoute dans chaque fiole 2 cc. de solution saturée de chlorure de sodium et 10 cc. d'acide acétique, et l'on complète chacune de ces solutions à 100 cc. C'est avec ces solutions étalons qu'on opère par comparaison, et l'on considère qu'elles correspondent respectivement à 1, 2, 3, 4 et 5 milligr. d'AzO<sup>3</sup>H par litre de lait.

---

**Canadium, nouvel élément.** — M. G. FRENCH (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 126). — Le nouvel élément qu'a découvert G. French dans une mine de platine, dans la British Columbia, et auquel il a donné le nom de *Canadium*, se différencie des métaux du groupe platine par des caractères très nets. Il se distingue de l'argent en ce qu'il ne noircit pas sous l'influence de l'air humide et qu'il ne s'oxyde pas lorsqu'on le chauffe d'une manière continue. Il est soluble dans HCl et dans  $AzO^3H$ ; il résiste à l'action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures; son point de fusion est inférieur à celui de l'or et de l'argent et de beaucoup inférieur à celui du palladium.

A. B.

**Recherche du sucre dans l'urine.** — M. G.-A. MECKER (*Merck's Report*, 1912, p. 184). — Le réactif de Nylander ne peut déceler une quantité inférieure à 0,5 p.100. La liqueur de Fehling donne des résultats positifs après 20 minutes avec 0,001 p.100 de dextrose.

La limite de sensibilité de la phénylhydrazine est de 0,005 p.100.

Pratiquement, la liqueur de Fehling est le réactif le plus sensible, mais ses résultats doivent être contrôlés par la réaction à la phénylhydrazine.

A. D.

**Etude critique sur la détermination directe de l'extrait dans les vins.** — MM. C. v. D. HEIDE et F. SCHWENK (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 429). — La méthode officielle allemande du 25 juin 1896 spécifie que l'extrait sec des vins est déterminé soit par évaporation de 50 cc. de vin au bain-marie et dessiccation dans des conditions déterminées (procédé direct), soit par détermination de la densité du vin désalcoolisé, une table spéciale indiquant la quantité d'extrait correspondant (procédé indirect). Le premier procédé est employé pour les vins donnant jusque 3 gr. d'extrait, et, avec quelques modifications, pour ceux jusque 4 gr.; le second est réservé exclusivement aux vins ayant un extrait supérieur à 4 gr. On peut trouver étrange l'indication de deux procédés aussi essentiellement différents, même pour des classes différentes de vins; on y a été amené parce qu'on a reconnu que, pour les vins sucrés, le procédé direct donne des valeurs trop faibles, même parfois inférieures au dosage direct du sucre. Le procédé dit *direct* est d'ailleurs purement conventionnel et donne facilement des résultats discordants suivant les conditions dans lesquelles on opère. Aussi la Commission de statistique vinicole a-t-elle décidé en 1907 de n'indiquer la teneur en extrait qu'avec deux décimales. Les auteurs ont entrepris de démontrer que ce procédé direct ne satisfait ni aux exigences pratiques ni aux condi-

tions théoriques auxquelles un dosage de ce genre doit répondre. Ils ont recherché comment se comportent seules ou associées un certain nombre de substances existant naturellement dans les vins, dans les conditions imposées pour le dosage direct de l'extrait. Voici en résumé les constatations faites :

1° L'acide acétique et ses homologues ne se retrouvent plus dans l'extrait.

2° Une partie indéterminée de l'acide lactique est perdue.

3° L'acide tartrique se transforme partiellement en acide métatartrique.

4° L'acide succinique n'est pas modifié.

5° L'acide malique est partiellement transformé en acide malomalique ( $C^5H^7O^3(CO^2H)^3$ ).

6° Tous les acides non volatils sont presque intégralement, combinés sous forme d'éthers (acides?) à la glycérine.

7° L'acidité totale (acides titrables) de l'extrait est, par suite de ces transformations, plus faible sur l'extrait que dans le vin.

8° Il semble qu'on perde peu de glycérine.

9° Le sucre est détruit en grande partie.

10° Le poids spécifique de la solution aqueuse de l'extrait est, pour les raisons qui précèdent, plus faible que celui du vin privé d'alcool.

De tout cela les auteurs concluent à l'abandon de la détermination directe de l'extrait. Du fait des variations naturelles de la composition des vins, les erreurs du dosage direct de l'extrait ne sont pas constantes ; on peut, par exemple, comparer deux vins d'origine différente et différemment préparés, ou le même vin jeune et après vieillissement. Il est aussi évident que les rapports d'appréciation basés sur le dosage direct de l'extrait (extrait-acidité, par exemple) auraient besoin d'être révisés.

Le dosage direct doit être remplacé par le dosage indirect d'après le poids spécifique du vin privé d'alcool.

Cette détermination est préférable à l'application de la formule de Tabarié, qui calcule cette valeur d'après le poids spécifique du vin tel quel et celui du distillatum alcoolique ; d'après certains auteurs, cette formule peut être mise en défaut par la présence de l'acide carbonique, mais cela n'est à considérer réellement que pour les bières. L'application de la formule ne doit se faire que comme contrôle, et les différences ne doivent pas dépasser  $\pm 0,0003$ . Du poids spécifique du vin privé d'alcool on passe à l'extrait par la table des richesses des solutions sucrées pures.

E. S.

---

**Contrôle chimique du travail de la laine.** — M. M. BECKE (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1912, p. 1310, d'après *Färber Zeit.*, 1912, p. 45). — Il n'existe pas de méthode de contrôle chimico-analytique simple et rapide pour suivre les diverses

opérations du lavage, du foulage, des apprêts et de la teinture de la laine. On ne peut pas déterminer les causes qui font varier les résultats soit dans la composition des bains, soit dans la nature de la laine elle-même. L'auteur indique que la réaction du biuret et celle du sel d'étain (la laine traitée par un alcali brunie avec le sel d'étain et l'acide acétique) peuvent être utilisées dans le traitement de la laine.

La réaction du biuret donne, par des essais colorimétriques comparatifs, des valeurs chiffrées dont la précision est suffisante pour les recherches en question. Elle permet le contrôle du lavage, du foulage, de la teinture et des apprêts et l'étude comparative des drogues dans leurs actions particulières sur les fibres. De plus, on peut s'en servir pour l'étude comparative des différents procédés de teinture et de préparation de la laine.

La réaction du sel d'étain complète utilement celle du biuret, car le degré de brunissement peut donner des indications sur l'importance de l'action chimique antérieure. Elle permet d'apprécier à quel point un mode déterminé de traitement exerce une destruction de la substance des fibres d'après la comparaison avec des actions connues, le degré de dissolution de la laine et la séparation de soufre des corps albuminoïdes qui la constituent.

E. S.

---

**Réaction d'identité du pyrogallol.** — M. C. GLUCKSMAN (*Pharmaceutische Praxis*, 1912, p. 100). — D'après la Pharmacopée germanique, une solution fraîchement préparée de pyrogallol est colorée par le sulfate ferreux en bleu indigo; cette indication n'est pas tout à fait exacte, en ce sens que la réaction ne se produit que si le sel ferreux contient des traces de sel ferrique. Un sel ferreux pur ne produit avec le pyrogallol qu'un trouble blanc.

La réaction suivante, indiquée par l'auteur, serait la plus sensible pour déceler le pyrogallol.

On dissout une trace de cette substance dans 1 cc. d'acide acétique concentré; on ajoute quelques gouttes d'aldéhyde formique, et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition; le mélange reste limpide et incolore; si l'on ajoute plusieurs gouttes d'HCl concentré, il se forme une belle coloration rouge-cerise. La coloration est encore perceptible dans une solution à 1 p. 100.000. A. B.

---

## BIBLIOGRAPHIE

**Les huiles essentielles**, par GILDEMEISTER et HOFFMANN, 2<sup>e</sup> édition, par GILDEMEISTER, traduction d'après la 2<sup>e</sup> édition allemande de 1910, par G. LALOUÉ. (J. B. Baillière, éditeur, 49, rue Hautefeuille, Paris). Prix du 1<sup>er</sup> volume : 24 fr. 50. — Onze années se sont

écoulées depuis l'apparition de la première édition de cet ouvrage. Durant cette période, des progrès considérables, aussi bien scientifiques qu'industriels, ont été réalisés dans le domaine des huiles essentielles. De nombreuses recherches ont conduit à une connaissance plus approfondie des principes constitutifs des essences ; la composition de beaucoup de ces produits naturels, alors inconnue, a été élucidée ; de nouvelles combinaisons chimiques, non encore signalées jusque là, ont été rencontrées en grand nombre dans les huiles essentielles. L'industrie a su tirer parti des résultats de ces investigations en les appliquant aux méthodes de recherche et en perfectionnant celles-ci. On a préparé aussi de nombreuses huiles essentielles nouvelles. Aussi était-il intéressant de remettre au point cet ouvrage.

Le premier tome de la deuxième édition, qui vient de paraître, renferme toute la partie historique, y compris l'histoire particulière des différentes huiles essentielles. Cette partie de l'ouvrage, qui avait été rédigée pour la première édition par le Dr Frédéric Hoffmann, n'a pas été retouchée dans son ensemble. Ce premier volume comprend, de plus, la description des principaux constituants et des méthodes d'essais des essences.

Un chapitre nouveau, concernant l'extraction du parfum des fleurs par épuisement à l'aide de dissolvants volatils, par enflourage et par macération, a été ajouté. Ces méthodes de préparation ont acquis durant ces dix dernières années une grande importance, surtout dans le Midi de la France.

Par contre, le chapitre qui, dans la première édition, traitait des théories fondamentales de la distillation des essences a été supprimé.

Les tableaux pour le calcul des analyses, qui figuraient dans la première édition, ont été complétés, et la présente édition en apporte aussi de nouveaux, qui permettent d'arriver, par la seule détermination du volume de potasse demi-normale utile, à trouver sans calcul le coefficient de saponification, ainsi que le pourcentage en éthers et en alcools, à la seule condition qu'on ait opéré sur 1 gr. 5 d'essence. Ces tableaux sont présentés en double exemplaire, dont l'un, qui n'est qu'encarté, est destiné spécialement pour l'usage au laboratoire.

Le tome deuxième, qui paraîtra ultérieurement, contiendra la description des diverses huiles essentielles.

---

**Guide de l'acheteur de caoutchouc manufacturé,**  
par P. Pellier, ingénieur-chimiste. 1 vol. de 339 p. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix : 10 fr. 50. L'auteur s'est appliqué, dans le présent traité de caoutchouc manufacturé, qui s'adresse de préférence aux nombreux acheteurs d'objets en caoutchouc, à leur donner, outre des connaissances assez approfondies sur la nature et les propriétés du caoutchouc, des renseignements pouvant les guider dans le choix des qualités à préférer, suivant les usages auxquels sont destinés les objets fabriqués.

Après avoir rappelé les propriétés des substances diverses qui entrent dans la composition des caoutchoucs manufacturés, l'auteur étudie le travail mécanique et les succédanés du caoutchouc, pour

passer ensuite au chapitre de la vulcanisation et des propriétés du caoutchouc vulcanisé, ainsi que les procédés divers de régénération.

Le chapitre suivant traite des articles divers en caoutchouc et est complété par les prescriptions générales de quelques cahiers des charges pour la fourniture de ces objets.

L'ouvrage se termine par l'analyse du caoutchouc brut et du caoutchouc vulcanisé.

En résumé, le livre de M. Pellier peut rendre de grands services aux acheteurs et leur permettre de se rendre compte des qualités des mélanges et de la valeur des articles en caoutchouc dont ils ont besoin.

---

**Beurres et graisses animales**, par A. BRUNO, chef du Laboratoire central du Ministère de l'Agriculture. 1 vol. de 300 pages de la collection des manuels pratiques d'analyses chimiques publiées sous la direction de MM. Bordas et Roux. (Béranger, éditeur, 13, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : 6 fr. — Ce volume résume d'une manière claire et précise les connaissances actuelles sur l'analyse des graisses animales. L'auteur décrit et commente les méthodes analytiques officielles; il entre dans des précisions qui offrent pour le praticien le plus grand intérêt, car les méthodes décrites sont souvent délicates, et ce n'est qu'en observant les précautions enseignées par l'expérience qu'on peut être certain de l'exactitude des résultats.

Après avoir décrit, dans le premier chapitre, la méthode officielle d'analyse du beurre, M. Bruno donne, dans le deuxième chapitre, la description de l'ancienne méthode officielle française; il compare ces méthodes; il donne aussi d'autres méthodes de recherche de la pureté du beurre, qui, dans certains cas particuliers de l'expertise, peuvent rendre de grands services.

Le troisième chapitre, sera lu également avec intérêt et profit par les experts, car il traite de l'interprétation des résultats.

La seconde partie du volume traite des diverses graisses animales: margarines, saindoux, graisses alimentaires; une partie de ce chapitre est également consacrée aux suifs, stéarines et glycérines.

Enfin, l'auteur a placé en appendice les lois, décrets, arrêtés, règlements et circulaires concernant les matières grasses.

---

**Supplément à la quatrième édition de la notice sur les Instruments de précision appliqués à l'œnologie de J. Dujardin**. 1 vol. de 500 pages. (Chez l'auteur, 24, rue Pavée, Paris). Prix : 4 fr. — M. Dujardin, successeur de Salleron, dont les travaux sur la *vulgarisation de la chimie œnologique* mise la portée du viculteur et du négociant sont si appréciés, vient de publier un supplément à sa notice éditée en 1903, qui a eu un succès considérable parce qu'elle arrivait à un moment où l'analyse du vin était devenue pour le commerce une question très importante. Ce supplément était rendu nécessaire par les nombreuses nouveautés œnologiques qui ont été la conséquence de la loi sur la répression des fraudes, des règlements et circulaires qui les ont accompagnées de 1906 à ce jour. Il contient les règlements d'administration publique, les méthodes officielles d'analyse, les nou-

veautés œnologiques de 1906 à 1912 et les renseignements et documents pour l'interprétation des résultats de l'analyse des vins par le service de la répression des fraudes d'après ces méthodes.

Ce travail complète très heureusement la notice de 1906; comme elle, il est appelé à se trouver constamment sous la main de tous ceux que le vin intéresse, soit qu'ils le produisent, soit qu'ils le vendent ou l'achètent; il renferme 250 figures, parmi lesquelles des reproductions empruntées aux ouvrages d'œnologie rétrospective, dont l'auteur est un collectionneur passionné.

---

**Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse.** Numéro d'octobre 1912. — Ce numéro contient une étude très complète sur les essences de primèvre, par MM. Goris, Mascré et Vischniac. On y trouvera aussi, comme dans les numéros précédents, une revue industrielle et une revue des travaux scientifiques.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Nomination de chimiste-expert.** — Nous apprenons avec plaisir la nomination de M. Coignard, président du Syndicat des chimistes, comme expert auprès du Tribunal de la Seine. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

---

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

---

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### A propos du dosage des nitrites dans les eaux,

Par M. DUYX,

Chimiste du Ministère des Finances et du Ministère des Travaux publics  
de Belgique.

Il a été publié dans ce Recueil (1) un article de M. Blanc qui critique la valeur du réactif de Trommsdorff appliqué au dosage des nitrites dans les eaux.

Si séduisante que paraisse la thèse soutenue par M. Blanc, la conclusion à laquelle elle aboutit est assez grave pour faire réfléchir les chimistes qui considèrent le principe de la méthode comme n'étant pas contestable.

Etant au nombre de ces derniers et me servant depuis longtemps du réactif de Trommsdorff, non seulement pour rechercher, mais aussi pour doser les nitrites dans les eaux, je crois devoir, en me basant sur l'expérience acquise, démontrer à M. Blanc que la méthode critiquée par lui est excellente.

L'auteur constate qu'en onze heures, l'oxygène de l'air, agissant sur l'acide iodhydrique, met en liberté de petites quantités d'iode, dont l'apparition, révélée par la coloration bleue du liquide, permettrait de croire à la présence d'acide nitreux.

On sait que la solution d'acide iodhydrique se fonce graduellement à l'air, par suite de mise en liberté d'iode; la réaction peut être attribuée à la présence concomitante d'une particule étrangère, peut-être d'un catalyseur rendant atomique l'oxygène moléculaire de l'air, condition sans laquelle on ne peut que difficilement expliquer le phénomène.

Mais on sait aussi que, dans la pratique de l'analyse de l'eau, il n'en va pas ainsi; on considère comme ne renfermant pas de nitrites une eau qui, en milieu acide, ne donne pas, au contact du réactif, la coloration bleue caractéristique au bout d'une dizaine de minutes, délai dans lequel l'oxygène atmosphérique n'a pas eu le temps d'agir.

Aussi bien, en cas de doute, peut-on recourir au réactif de Griess, recommandé par M. Blanc, ou mieux à celui de Lunge, avec sa coloration rose plus ou moins foncée, spécifique de la présence de l'acide nitreux.

Arrivons maintenant au dosage du composé en question.

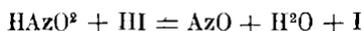
(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 216.

Il est évident que, vu les conditions dans lesquelles M. Blanc a opéré dans ses expériences, on conclut volontiers avec lui qu'en vase clos ou non, « l'oxygène de l'air, agissant sur une solution contenant de l'acide nitreux et de l'acide iodhydrique est intégralement absorbé et régénère d'une façon continue de l'acide nitreux, qui met en liberté l'iode ».

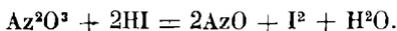
Mais les choses se passent normalement si l'on a soin d'agir en l'absence d'oxygène, dans l'atmosphère d'un gaz inerte.

Déjà en 1899, M. L. N. Winkler avait résolu la question (1).

Il démontrait alors, ce qui est contraire à l'opinion de M. Blanc, qu'en présence de l'acide nitreux, de l'iode est mis en liberté dans la proportion d'un atome pour une molécule du premier, suivant l'équation :



ou mieux



Théoriquement donc, on peut calculer la quantité d'acide nitreux en présence, en titrant à l'aide de l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté.

Mais, disait le chimiste allemand, lorsqu'on essaye de titrer l'iode, on ne peut point mener à bonne fin l'opération. Dès le commencement, on emploie une quantité d'hyposulfite plus forte que la quantité théorique, et la liqueur, décolorée avec beaucoup de difficulté, reprend immédiatement sa coloration première. Ce phénomène est dû sans conteste à la présence du bioxyde d'azote, qui, de même que dans la fabrication de l'acide sulfurique, joue le rôle d'absorbant de l'oxygène.

Cela est conforme aux observations émises par M. Blanc.

Et alors Winkler imaginait et appliquait sa méthode de dosage en milieu inerte, dans laquelle aucune trace d'oxygène ne pouvait venir se combiner au bioxyde d'azote pour rendre celui-ci actif vis-à-vis de l'iodure de potassium.

C'est ainsi qu'à une eau contenant des nitrites on ajoute par exemple de l'acide sulfurique pur et un peu de bicarbonate de potasse. Le gaz carbonique qui se dégage dans ces conditions entraîne non seulement l'oxygène enfermé dans le récipient, mais encore l'oxygène inclus dans l'échantillon soumis à l'essai. En dissolvant alors de l'iodure potassique, on peut parfaitement bien titrer l'iode mis en liberté, sans craindre l'intervention des facteurs défavorables dont il vient d'être question.

Voici le *modus operandi* indiqué par Winkler : on prélève

(1) *Chemiker Zeitung*, 1899, n° 43, p. 454.

100 cc. de l'eau suspecte, laquelle doit être limpide et exempte de toute trace de composé ferrique (1); on les introduit dans un ballon de 200 cc. à col assez long et étroit; on acidifie par 20 cc. d'acide chlorhydrique à 10 p. 100, et l'on ajoute 2 à 3 cc. de solution d'amidon; ce mélange est additionné de 5 gr. de bicarbonate potassique pur, cristallin, qu'on projette par petites portions, 1 gr. environ à la fois, et, après chaque addition, on attend pendant quelques minutes, de crainte que le liquide ne déborde; lorsque la plus grande partie du bicarbonate de potasse ( $\frac{4}{5}$  environ) a été employée, on jette dans la solution un petit cristal d'iode potassique et ensuite le reste du bicarbonate, pour que le bioxyde d'azote qui se forme par l'action de l'acide nitreux sur l'acide iodhydrique soit chassé du ballon. L'iode mis en liberté est titré avec une solution très étendue d'hyposulfite de soude de titre connu. Après la réaction terminée, le liquide doit rester incolore pendant dix minutes; le contraire indiquerait une expulsion incomplète de l'air ou du bioxyde d'azote.

J'ai vérifié cette méthode, que je considère comme très exacte et, dans tous les cas, beaucoup plus exacte que celles qui reposent sur la colorimétrie, telles que celles à la métaphénylènediamine, à l'acide sulfanilique et à l' $\alpha$ -diphénylamine en milieu acétique, méthodes excellentes en elles-mêmes, mais seulement pour des recherches qualitatives.

La méthode de Trommsdorf reste donc debout et apte à rendre les services attendus d'elle, si l'on applique la modification de Winkler.

---

### **Le déverdissement des vins par le froid,**

PAR M. P. CARLES.

Tous les viticulteurs savent que, sous l'influence du froid, les vins perdent leur verdeur, c'est-à-dire l'acidité tenace (2) communiquée par les raisins insuffisamment mûris; le bitartrate de potasse, et aussi les bimalates ou autres sels analogues en sont la première cause; mais, en sus de ces sels acides par nature, il existe aussi parfois un peu d'acide tartrique et même d'acide malique en excès, non combinés ou libres.

Nous estimons que cette dernière circonstance ne se présentera guère cette année, du moins en Gironde, parce que, malgré tout, la potasse paraît largement suffisante dans les vins nouveaux.

(1) Et nous dirons de toute matière oxydante (peroxydes, hypochlorites, etc.).

(2) Cette ténacité tient aussi à ce que les vins verts sont toujours pauvres en glycérine.

La séparation s'apprête donc sous la forme de sel acide de potasse, ce qui est plus rapide et plus profond. Redisons-le, elle sera surtout l'œuvre du froid.

Nous avons appris que certains praticiens partagent sur ce point notre avis ; car, déjà, ils s'apprêtent à mettre leurs vins à la belle étoile. Cela confirme les bons résultats de la méthode que nous leur avons recommandée il y a plus de 25 ans (1).

En dépit de l'économie, au moins apparente, du froid naturel, n'oublions pas les avantages du froid artificiel ou industriel.

Ainsi, on peut le produire à volonté et à degré fixe, le garder invariablement à ce degré, l'élever ou l'abaisser vite ou lentement selon les besoins ou la fantaisie.

Puisque le commerce prétend que, cette année surtout, une prime respectable attend les vins hâtivement déverdis, nous engageons les détenteurs de ceux qui sont verts à songer à notre méthode pour bénéficier de la prime. Qu'on y réfléchisse bien, l'agent physique dont nous avons préconisé l'emploi est non seulement licite, mais à tout point de vue recommandable. Un grand partisan de la pasteurisation nous disait même naguère qu'au demeurant, le froid présentait des avantages aussi grands que la stérilisation à chaud.

Les usines frigorifiques agencées pour le traitement des vins ne sont plus rares dans les centres viticoles ; elles sont relativement nombreuses en Gironde (2).

Puisque la réfrigération s'impose pour le déverdissement hâtif d'un grand nombre de vins, rappelons qu'il existe un moyen de favoriser cette hâte et d'exalter le pouvoir du froid : c'est, en cours de réfrigération, de choquer entre elles les molécules du vin, ce qui revient à agiter vigoureusement le vin. On pratique cette agitation, soit en battant le contenu des fûts avec un fouet de chai, soit en berçant les barriques où l'on a ménagé un creux, soit par tout autre moyen industriel.

Lorsqu'on soumet à une action mécanique analogue une solution de bitartrate de potasse dans l'eau pure artificiellement

(1) Voir *Le vin, le vermouth, les apéritifs et le froid* (3<sup>e</sup> édition), par le Dr P. Carles (chez MM. Feret et fils, éditeurs à Bordeaux) ; franco par poste, 4 fr. 05.

(2) Nous connaissons un Girondin qui, après avoir éprouvé, sur nos instances, l'action bienfaisante du froid naturel sur les vins nouveaux et ceux de coupages, a fait construire une grande installation frigorifique chez lui, mais il a imposé par écrit à son constructeur le secret pour sept ans. En agissant ainsi, il ne redoutait certes pas la loi des fraudeurs, mais il tenait essentiellement à garder jalousement et le plus longtemps possible les bénéfices d'un traitement dont il connaissait par expérience les grands avantages.

refroidie, on accélère le dépôt du tartre et l'on en augmente la proportion.

Si, au lieu d'eau, le dissolvant est du vin, et surtout du vin nouveau ou encore un mélange dans lequel entrent des vins jeunes, la quantité relative de tartre déposé est plus grande encore.

Cela tient à deux causes indépendantes l'une de l'autre, mais aboutissant au même but.

La première, toute physique, repose sur la capacité d'entraînement du tartre : le vin nouveau étant en réalité une solution sursaturée de tartre, le froid rompt la sursaturation et diminue la capacité de dissolution du liquide d'autant plus qu'il est plus vif et surtout plus prolongé. Lorsque le tartre est ainsi insolubilisé dans un milieu renfermant des substances en équilibre instable ou pseudo-solution, il a le privilège de se lier à elles et de les entraîner avec lui. Cette union, cette juxtaposition (ce qui ne veut pas dire combinaison proprement dite) est désignée sous le nom de *laque*.

La seconde cause est plutôt chimique : lorsque, dans la barrique aux trois quarts pleine de vin nouveau refroidi, on fait ou un fouettage vigoureux ou encore lorsqu'on soutire ce vin refroidi en grande surface à l'air, on introduit dans ce vin de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène, qui est plus soluble dans le vin vers zéro qu'à la température ordinaire ; en se dissolvant, cet oxygène se fixe de préférence sur les éléments du vin les plus oxydables, au nombre desquels figurent en première ligne les pigments bleus ; en s'oxydant, ces pigments perdent progressivement leur solubilité, de telle sorte que, après être devenus pseudo-solubles, ils deviennent totalement insolubles.

Or, nous avons dit que le tartre possède une affinité spéciale pour ces pseudo-solubles qu'il ravit au vin jusqu'à ce qu'il se soit mis lui-même en équilibre de dissolution. Mais ici la réciproque est telle qu'il est impossible à ces pigments oxydés, à ces tannoïdes ferrugineux insolubilisés, de se séparer du vin sans entraîner à leur tour une part de tartre normalement dissous, et cela, même dans les vins les plus vieux.

C'est ainsi que, dans les vins nouveaux, après le débouillage, simple action mécanique, se forment les premières lies, et telle est aussi la cause de leur abondance. Cette précipitation des premières lies constitue un auto-collage de premier ordre.

On le voit, l'action du froid physique est en réalité doublée de l'action chimique de l'oxygène de l'air et peut l'être davantage encore par l'agitation du vin sous ses diverses formes.

Tel est le secret du déverdissement des vins nouveaux par le froid et de l'élimination générale de leurs pseudo-solubles. L'expérience montre que ces deux effets sont suivis d'un équilibre et d'une stabilité qui les rapprochent des vins vieux. Le vin soumis, durant cette période de froidure, à des soutirages assez fréquents acquiert le rubis et la limpidité que les viticulteurs admirent après les longs hivers à bise soutenue.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Le manganèse dans le règne végétal.** — MM. JADIN et ASTRUC (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 5 août 1912). — MM. Gabriel Bertrand et Medigreceanu ont démontré l'existence constante du manganèse dans le règne animal et se croient autorisés à attribuer à ce métal une place importante à côté des autres éléments catalytiques de la matière vivante (1).

Depuis 1911, MM. Jadin et Astruc se sont livrés à des recherches analogues sur le règne végétal, et ils ont suivi, pour doser le manganèse, la méthode colorimétrique au persulfate de potassium en présence du nitrate d'argent, précisée par M. Bertrand. Ces recherches leur ont permis de constater la présence constante du manganèse dans le règne végétal; leurs expériences ont porté sur des plantes appartenant à des familles différentes (Champignons, Conifères, Graminées, Broméliacées, Musacées, Crucifères, Légumineuses, Rosacées, Composées, etc.); ils ont trouvé dans les plantes des doses de manganèse variant de 0 milligr.04 à 20 milligr. pour 100 gr. d'organes frais.

Voici les résultats qu'ils ont obtenus en opérant sur des végétaux utilisés par l'homme pour son alimentation :

	Pour 100 gr. d'organes frais
Champignons (truffes, morilles) . . . . .	De 0 milligr. 44 à 1 milligr. 57
Légumes secs (riz, pois, haricots, lentilles) . . . . .	De 0 — 80 à 1 — 83
Légumes frais (artichauts, laitues, épinards, asperges, etc.) . . . . .	De 0 — 03 à 1 — 13
Fruits secs (noix, amandes, dattes, etc.) . . . . .	De 1 — 00 à 3 — 20
Fruits frais (châtaignes, pommes, oranges, bananes, etc.) . . . . .	De 0 — 03 à 0 — 70

Ces expériences tendent à démontrer, tout au moins en partie, la présence du manganèse dans l'organisme animal.

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

MM. Jadin et Astruc ont dosé le manganèse dans diverses parties d'un même végétal (radis, navet, carotte, ciste, salsifis, bananes), et ils ont constaté que les organes aériens, pourvus de chlorophylle, contiennent une proportion de ce métal plus considérable que les organes souterrains ou que ceux dépourvus de chlorophylle.

MM. Jadin et Astruc poursuivront leurs recherches en opérant sur d'autres végétaux, mais ils se croient autorisés à conclure que les organes chlorophylliens des végétaux sont généralement les plus riches en manganèse.

Ils ont constaté qu'il existe, pour un même végétal, des divergences qui peuvent surprendre; ils ont fait des essais sur le gui, qui ne subit pas l'influence directe du sol et qui exige des conditions climatiques spéciales; en opérant sur du gui vivant sur des supports différents et cueillis à la même époque, ils ont obtenu les résultats suivants :

	Manganèse pour 100 gr. d'orga- nes frais.	Manganèse pour 100 gr. d'orga- nes frais du support.
Gui sur pommier . . . .	2 milligr. 50	0 milligr. 10
— sur sorbier . . . .	1 — 60	4 — 16
— sur aubépine . . . .	1 — 00	1 — 00
— sur robinier. . . .	1 — 10	2 — 10
— sur chêne . . . .	16 — 00	3 — 20
— sur peuplier. . . .	20 — 00	8 — 00
— sur sapin . . . .	4 — 00	5 — 00

Ces chiffres montrent que, dans une même plante, riche en chlorophylle comme le gui, la teneur en manganèse peut cependant varier dans des proportions considérables.

**Attaque lente de l'aluminium par les eaux gazé-**  
**fiées.** — M. BARILLÉ (Résumé d'une communication faite à la

Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 3 juillet 1912). — Dans une communication antérieure, M. Barillé a signalé les dangers que présente, pour la santé publique, l'action exercée par l'eau de Seltz sur les métaux qui constituent ordinairement l'alliage avec lequel on fabrique les têtes de siphon (étain, plomb et antimoine) (1). Le seul moyen d'éviter ces dangers consisterait à interdire l'emploi des alliages de métaux nocifs pour la fabrication des montures de siphon, et cette interdiction s'appliquerait même à l'étain fin contenant seulement 0,50 p.100 de plomb, qui, d'après les recherches de M. Barillé, est aussi dangereux à la longue qu'un étain contenant plus de plomb. Une mesure aussi radicale étant impossible, M. Barillé avait conseillé de garnir les montures métalliques d'un revêtement isolateur en verre ou en

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 384.

porcelaine fine et résistante, et quelques industriels ont déjà construit, sans y être obligés par une décision administrative, des montures de siphon dans lesquelles aucune partie métallique n'est en contact direct avec l'eau gazéifiée, la soupape étant en ébonite durcie.

M. Barillé a même fait observer que ce que certains fabricants français font sans y être obligés est imposé aux fabricants d'eau de Seltz par la municipalité de Buenos-Ayres et de plusieurs autres villes de l'Amérique.

M. Barillé avait, lors de sa première communication, recommandé de remplacer les alliages d'étain par l'aluminium pur dans la confection des têtes de siphon, tout en se réservant de se rendre compte de l'action que pouvait exercer l'eau de Seltz sur ce métal.

Il a donc fait des essais qui lui ont prouvé que l'eau tenant de l'acide carbonique en solution attaque superficiellement l'aluminium pour l'oxyder; on voit se former un précipité floconneux d'alumine hydratée, qui se dépose sur la lame métallique.

Au moment où M. Barillé exécutait ses expériences, MM. Heyn et Bauer publiaient en Allemagne un travail signalant les altérations qu'ils avaient constatées lorsqu'ils mettaient de la tôle d'aluminium en contact avec l'eau tenant en solution de l'acide carbonique. Les observations de ces expérimentateurs confirmaient donc celles faites par M. Barillé. Le mémoire publié par MM. Heyn et Bauer contient, de plus, certaines indications intéressantes. L'altération que subit l'aluminium se manifeste progressivement et se traduit par l'apparition, à la surface du métal, d'efflorescences et de boursouffures constituées par de l'alumine hydratée, de la chaux, de la silice et de l'eau. L'eau de boisson attaque et détériore profondément la tôle d'aluminium écrouée, surtout la tôle dure; si cette eau est abandonnée à l'évaporation spontanée dans un récipient en aluminium, elle arrive à percer ce récipient.

Au contact de l'eau distillée, l'attaque est presque nulle, surtout avec la tôle dure; la couche d'alumine formée est superficielle; elle ne nuit pas à la solidité de l'objet et peut être enlevée avec une brosse.

Une plaque d'aluminium, chauffée à 450°, ne subit qu'une faible altération chimique au contact de l'eau.

Pour en revenir à l'action de l'eau de Seltz sur l'aluminium, M. Barillé a constaté qu'en suspendant pendant 40 jours des lames de tôle d'aluminium dans l'eau saturée d'acide carbonique, ces lames avaient perdu 50 centigr. de leur poids; la perte de poids est environ quatre fois moindre dans l'eau ne contenant pas d'acide carbonique. Dans les appareils à eau de Seltz, la détérioration du métal est à la longue plus accentuée; elle est proportionnelle à la pression du gaz.

En admettant que la recuite et la fusion de l'aluminium contribuent à atténuer l'action de l'eau gazéifiée, ce métal ne semble guère plus apte que les autres métaux usuels à être employé pour les armatures de siphons.

Sans doute l'aluminium n'est pas toxique, et son altération ne saurait occasionner aucun accident, mais les flocons d'alumine qui se forment au sein de l'eau de Seltz donnent au liquide un aspect peu agréable, ce qui fait que M. Barillé conclut en disant que, si l'aluminium doit être employé pour la fabrication des têtes de siphon à cause de son prix inférieur à celui de l'étain, on devra le revêtir d'un enduit protecteur en porcelaine fine.

---

**Essai de l'alcool camphré.** — M. BATAILLE (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1912). — Pour essayer l'alcool camphré, le Codex indique deux données : la densité et la déviation polarimétrique.

Les fabricants qui préparent l'alcool camphré pratiquent deux genres de fraude; ils abaissent le titre de l'alcool et diminuent la proportion de camphre. Le premier moyen a pour résultat d'augmenter la densité, et le deuxième la diminue, de sorte que les indications données par le densimètre sont à elles seules insuffisantes pour déceler la fraude. On peut, en effet, concevoir un alcool camphré ayant la densité réglementaire de 0,845 et qui, préparé avec l'alcool à 88°, ne contiendrait que 9 p.100 environ de camphre.

Pour déceler la fraude, M. Bataille conseille un procédé consistant à ajouter de l'eau à l'alcool camphré et à précipiter ainsi le camphre. A l'aide d'une pipette jaugée, on prend 10 cc. de l'alcool camphré à essayer, qu'on introduit dans un matras; à l'aide d'une burette de Mohr, on ajoute de l'eau en ayant soin d'agiter le matras, et l'on arrête l'affusion lorsque le précipité cesse de se redissoudre; on note alors le nombre de cc. employés; ce nombre de cc. a reçu de M. Bataille le nom d'*indice de précipitation*.

Pour un alcool camphré préparé d'après le Codex avec l'alcool à 90° et avec 10 p. 100 de camphre, cet indice est de 9 cc.

De même que pour la densité, cet indice de précipitation peut être donné par des alcools camphrés de composition différente, mais les variations de cet indice étant en sens inverse des variations de densité, il en résulte que jamais on ne peut trouver deux alcools camphrés de composition différente ayant à la fois la même densité et le même indice de précipitation

Par exemple, supposant un alcool camphré de densité réglementaire 0,845, si l'on en détermine l'indice de précipitation, on trouve 10,5; ces deux chiffres correspondent à un alcool à 88° renfermant environ 6 p.100 de camphre.

Il est évident que l'abaissement du titre alcoolique ne peut descendre au-dessous de 86°5 sans être immédiatement décelé par la densité, mais on peut trouver des alcools camphrés titrant 89° d'alcool et 8 p.100 de camphre; l'indice de précipitation atteint 9,8 à 10 cc.

M. Bataille a dressé des tableaux dont les chiffres indiquent les variations des densités et des indices de précipitation pour les solutions de camphre dans l'alcool à 90°.

Teneur en camphre	Alcool à 90°	Indice de précipitation
3	0,833	20 environ
4	0,8362	16
5	0,8375	13,7
6	0,8389	12,8
7	0,8401	11
8	0,8418	10
9	0,843	9,4
10	0,8444	9
11	0,8457	8,8
12	0,847	8
13	0,8482	7,2
14	0,8494	6,9
15	0,8506	6,6

Il est évident qu'on n'a guère à craindre que les fabricants d'alcool camphré ne livrent un produit contenant plus de camphre que la quantité prescrite par le Codex et préparé avec un alcool plus fort; aussi M. Bataille ne donne-t-il qu'à litre de curiosité les renseignements suivants: avec l'alcool à 95°, la densité 0,845 correspond à une teneur en camphre de 22,5 p.100; alors l'indice de précipitation serait de 4 cc.1.

#### **Modification du procédé du Codex pour le dosage de l'antipyrine.** — M. ASTRE (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* d'août 1912).

— Le Codex indique, pour le dosage de l'antipyrine, un procédé consistant à opérer sur 0gr.50 de produit, qu'on additionne de 1gr.50 d'acétate de sodium et de 50 gr. d'eau, à faire bouillir, à ajouter une solution d'iodure de potassium iodé jusqu'à ce que le mélange bouillant se colore en jaune, à recueillir le précipité, le sécher et le peser; 1 gr. de ce précipité d'iodo-antipyrine correspond à 0gr.70 d'antipyrine.

Ce procédé est critiquable, attendu que, si le mélange est devenu incolore par le refroidissement ou bien si, au contraire, il est trop coloré par l'iode, les résultats obtenus sont trop faibles.

Si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque aux liquides filtrés, si l'on porte le mélange à l'ébullition et si l'on additionne d'iode ce mélange jusqu'à production d'une coloration jaune, persistant pendant une ébullition de quelques minutes, on obtient un précipité dont le poids, ajouté à celui du précipité primitive-

ment obtenu, fournit un nombre qui, multiplié par 0,70, donne très sensiblement la quantité d'antipyrine soumise à l'expérience.

M. Astre propose donc de procéder au dosage de l'antipyrine de la manière suivante : on prend, dans un matras de 100 cc., 0gr.50 d'antipyrine, qu'on dissout dans 50gr. d'eau ; on plonge le matras pendant 10 minutes dans l'eau d'un bain-marie bouillant ; on retire le matras ; on y verse d'abord 10 gouttes d'ammoniaque à 22° Baumé, puis peu à peu une solution d'iodure de potassium iodé (6 gr. d'iode, 8 gr. d'iodure de potassium et 30 gr. d'eau) jusqu'à coloration jaune persistant pendant quelques secondes ; il se forme des cristaux qui envahissent la masse, pendant que le liquide prend une légère odeur d'iodoforme et se décolore ; l'addition d'iode au liquide coloré est continuée jusqu'au moment où le liquide, chauffé au bain-marie conserve sa coloration jaune après quelques minutes de chauffe ; après refroidissement du matras, on filtre ; on lave le précipité sur le filtre avec 50gr. d'eau distillée ; on le sèche et on le pèse.

Dans les nombreux dosages qu'a faits M. Astre pour vérifier l'exactitude de sa méthode, il a toujours trouvé, comme poids du précipité fourni par 0gr.50 d'antipyrine, des nombres compris entre 0gr.710 et 0gr.720, ce qui correspond à des quantités d'antipyrine comprises entre 0gr.497 et 0gr.504, si l'on admet, avec le Codex, que 1 gr. d'iodo-antipyrine représente 0g.70 d'antipyrine.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage de l'acide sulfurique.** — MM. J. JOHNSTON et L. H. ADAMS (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1912, p. 493, d'après *Journ. of the Amer. chem. Soc.*, t. 33, p. 829). — Les auteurs ont continué les études de E. T. Allen et J. Johnston sur le phénomène de l'occlusion des sels dans le précipité de sulfate de baryum. La proportion de ces sels est en relation avec la composition de la solution initiale et la finesse du précipité ; celle-ci est réglée par la solubilité du sulfate de baryum dans le liquide, la façon dont se fait la précipitation et le temps qui s'écoule entre la précipitation et la filtration. On a observé que de gros cristaux, formés en plusieurs jours par la diffusion lente de deux solutions de sulfate de sodium et de chlorure de baryum, ne contenaient pas d'impuretés en quantité appréciable. Tous les résultats tendent à montrer que l'occlusion d'autres sulfates par le sulfate de baryum doit être considérée comme une adsorption à la surface des particules de précipité.

Les auteurs ont, d'après leurs observations, établi une méthode exacte de dosage des sulfates qui est généralement applicable et qui n'exige que de petites corrections, faciles à déterminer. La solution de sulfate, dont le volume doit être de 300 cc. pour environ 2 gr. de sulfate de baryum, est additionnée de 50 cc. d'HCl concentré; on chauffe à l'ébullition, et l'on précipite en agitant constamment avec une solution de chlorure de baryum à 10 p 100. Cette opération doit être effectuée en 4 minutes environ, les 22 cc. nécessaires étant versés à l'aide d'une burette à ajutage capillaire. On évapore alors le tout à siccité au bain-marie; on reprend par l'eau chaude; on filtre sur papier, et on lave jusqu'à disparition de la réaction du chlore; on calcine d'abord modérément, puis sur un Bunsen jusqu'à poids constant. La correction nécessaire est déterminée en ajoutant une quantité équivalente pesée de sulfate de sodium ou de potassium dans un milieu identique, de façon à obtenir une solution de composition aussi semblable que possible à celle du liquide analysé. Le sulfate est alors déterminé comme ci-dessus; la différence entre la quantité théorique et la quantité obtenue représente la correction à apporter à l'analyse.

Ce procédé est plus facile à appliquer que celui de Allen et Johnston, mais il est moins fréquemment usité; il peut toujours être utilisé lorsque la composition de la solution de sulfate étudiée est approximativement connue. Les résultats sont exacts à  $\pm 0,05$  p. 100 près. Il est naturellement préférable d'opérer sur des solutions exemptes de métaux lourds et de nitrates.

---

**Même sujet.** — M. K. K. JÄRVINEU (*même revue*, p. 494, d'après *Ann. acad. Scientiarum Fennicæ*, sér. A, t. II, p. 4 et 16).

Lorsqu'on précipite lentement  $\text{SO}^+\text{H}^2$  pur à l'aide du chlorure de baryum, on obtient du sulfate de baryum pur, et les résultats sont exacts. En présence de métaux, ceux-ci précipitent à l'état de sulfates, ce qui rend les résultats trop faibles; naturellement, ces résultats sont encore plus mauvais lorsqu'on purifie le précipité avec un acide. Dans ce cas, il est plus exact de précipiter aussi l'eau de lavage, d'évaporer et de joindre le sulfate de baryum obtenu au premier. On doit aussi rejeter la fusion du précipité calciné avec des carbonates alcalins, parce que de grandes quantités de sels alcalins se solubilisent. Tous les acides qui se trouvent dans la solution précipitent en quantité variable à l'état de sels de baryum correspondants et forcent le résultat; dans ce cas, la purification du précipité peut être bonne. La précipitation à froid entraîne encore plus d'impuretés.

Les sulfates de strontium, de calcium et de plomb entraînent aussi des impuretés et ne se prêtent pas au dosage. On peut éliminer tous les métaux de la solution de sulfate et enfin les alcalis par l'acide hydrofluosilicique pour avoir  $\text{SO}^+\text{H}^2$  pur à précipiter,

mais le procédé est trop long et trop compliqué. Les meilleurs résultats sont obtenus en précipitant d'abord  $\text{SO}_4\text{H}^2$  par le chlorhydrate de benzidine et reprécipitant ensuite par le chlorure de baryum le sulfate redissous dans  $\text{HCl}$  fort; toutefois cette méthode n'est pas absolument exacte; l'erreur atteint 0,2 p. 100.

Les dosages volumétriques ne donnent pas de meilleurs résultats que le dosage pondéral, et l'on ne peut arriver à des chiffres plus précis que si l'on a une compensation des sels occlus. Seule la méthode à la benzidine paraît d'un emploi général; ses causes d'erreur résultent de ce que le sulfate de benzidine est un peu soluble et qu'une certaine proportion de chlorure de benzidine est entraînée dans la précipitation à froid. M. Järvineu a tenté d'y remédier en concentrant le liquide après la précipitation et en employant, pour le lavage, de l'eau saturée de sulfate de benzidine. Pour empêcher la précipitation de sels de benzidine étrangers, on opère à chaud et lentement, et l'on fait bouillir ensuite. La méthode suivante est applicable d'une façon générale, et l'on atteint presque la même exactitude que dans les titrages acidimétriques des acides forts. Les indications se rapportent à une quantité équivalente à 2 cc. 5 de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  2N; on peut en déduire les rapports de concentration pour d'autres quantités, mais il n'y a pas lieu de les observer à la lettre. Les 40 à 50 cc. de prise d'essai sont neutralisés de façon à avoir seulement 1 à 3 équivalents d' $\text{HCl}$  libre. Lorsqu'il y a 1 à 4 équivalents de sels ferriques, on réduit à l'ébullition avec  $1/2$  à 2 équivalents d'hydroxylamine. En l'absence de ces sels, la solution est portée à l'ébullition dans une fiole de 300 cc. et précipitée avec 40 cc. (= 1,5 équivalent) de chlorure de benzidine, qu'on ajoute lentement (3 à 4 minutes). Le liquide et le précipité sont évaporés à chaud jusqu'à réduction de moitié; on refroidit; on filtre après quelques minutes et on lave 10 fois avec de l'eau saturée de sulfate de benzidine. Le précipité est passé quantitativement dans la fiole de précipitation, et le filtre est lavé à l'eau chaude pour éviter toute perte; on chauffe la solution à l'ébullition, et l'on titre en présence de la phénolphtaléine avec une liqueur sodique 0,2 N exempte d'acide carbonique. Avant la fin, on chauffe encore une fois à l'ébullition et l'on titre jusqu'à coloration rouge faible, mais persistante. Les résultats sont généralement trop forts de 0,1 à 0,2 p. 100 et d'autant plus exacts qu'il y a moins de sels et d'acides étrangers en présence.

E. S.

---

**Dosage du fluor.** — M. P. DRAWE (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1912, p. 1371). — L'application des méthodes actuellement connues donne souvent lieu à des mécomptes inexpliqués. L'auteur a perfectionné le procédé de déplacement du fluor à l'état de fluorure de silicium. La première condition est d'éviter toute trace d'humidité dans la fiole de décomposition et dans les con-

duites pour qu'aucune partie du fluor n'échappe au déplacement. La réaction :  $2\text{CaF}_2 + 2\text{SO}^2\text{H}^2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{SiF}_4$  mettant déjà de l'eau en liberté, il faut opérer de telle sorte qu'elle ne puisse agir et se combiner au fluorure de silicium. Même observation pour l'eau que peut contenir l'acide employé. Pour rendre l'eau inactive, on ajoute du sulfate de cuivre déshydraté au mélange de fluorure, de silice et de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ; il se forme un sulfate  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , qui n'abandonne son eau de cristallisation qu'à  $240^\circ$ .

Une autre cause d'erreur réside dans la température de  $130$ - $140^\circ$  adoptée pour faire la décomposition par  $\text{SO}^2\text{H}^2$ . Dans ces conditions, on ne peut pas obtenir une décomposition totale et un déplacement complet du fluorure de silicium. K. Daniel a constaté que la réaction n'est complète qu'à la température de l'ébullition de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , ce qui a des inconvénients, car celui-ci se décompose. Pour faire agir  $\text{SO}^2\text{H}^2$  sur le fluorure à une température aussi élevée que possible, on se sert de fioles de Sarnström, employées dans les laboratoires métallurgiques. La fiole garnie du fluorure, de la silice et du sulfate de cuivre est remplie d'air sec exempt d'acide carbonique ; on verse ensuite  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré par le tube latéral ; on fait passer de l'air, et l'on chauffe à  $200^\circ$  environ, en agitant souvent ; on maintient cette température jusqu'à ce que la mousse rassemblée sur l'acide ait disparu, ce qui exige environ deux heures ; on cesse de chauffer et l'on fait encore passer de l'air durant trois heures. A la suite de la fiole, l'auteur place un tube d'absorption vide et un autre rempli de chlorure de calcium neutre avant d'envoyer le gaz dans l'eau. Il n'y a pas à craindre dans ces conditions de dégager des vapeurs de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ .

L'addition de silice doit être exactement réglée. K. Daniel a montré que le dégagement du fluorure de silicium peut être totalement arrêté lorsqu'on fait entrer dans le mélange en réaction un grand excès de la modification facilement attaquable de la silice ; il se forme dans ce cas un oxyfluorure de silicium très stable en présence de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ . On ne doit pas employer la poudre de quartz, mais la poudre de feldspath finement broyée et bien calcinée ; ce réactif contient de la silice facilement attaquable, et il faut en éviter un excès ; l'auteur donne comme indication les proportions suivantes :  $0\text{ gr.}3$  à  $0\text{ gr.}4$  de spathfluor,  $0\text{ gr.}5$  à  $0\text{ gr.}6$  de feldspath,  $5\text{ gr.}$  de sulfate de cuivre desséché et  $30\text{ cc.}$  de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré.

E. S.

---

**Analyse du ciment.** — M. B. BLOUNT (*The Analyst*, 1912, p. 208). — *Dosage de la silice et des principales bases.* —  $0\text{ gr.}5$  du ciment à analyser sont mélangés avec quelques cc. d'eau dans une capsule à évaporer à fond très plat ; on ajoute  $20\text{ cc.}$  d' $\text{HCl}$  concentré ; on agite jusqu'à ce que presque tout le ciment soit dissous ; on évapore à siccité, et l'on chauffe pendant une heure

à la température d'au moins 200°; le résidu sec est traité par 30 cc. d'HCl concentré; la solution est étendue d'eau et filtrée pour séparer la silice; le filtratum est précipité par l'ammoniaque, après addition d'un peu d'eau bromée; on chauffe jusqu'à ce que la liqueur soit à peine alcaline; on filtre pour séparer l'alumine et le fer à l'état de sesquioxyde; à ce dernier filtratum on ajoute 40 cc. d'ammoniaque ( $D = 0,880$ ); on porte à l'ébullition; on ajoute 25 cc. de solution d'oxalate d'ammoniaque à 4 p. 100 afin de précipiter la chaux; ce précipité est maintenu à l'ébullition pendant 2 ou 3 minutes, après quoi on le laisse déposer pendant une heure, puis on le filtre; le filtratum est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse; on y ajoute 50 cc. d' $AzO^3H$  concentré; on couvre la capsule; on continue de chauffer jusqu'à destruction complète des sels ammoniacaux. Le résidu obtenu est dissous dans quelques cc. d'eau étendue d'un peu d'HCl, et la solution obtenue, additionnée d'ammoniaque, est portée à l'ébullition et précipitée par quelques gouttes de solution d'oxalate d'ammoniaque; on obtient ainsi un léger précipité d'oxalate de chaux, qui est séparé par le filtre et dont le poids n'excède jamais 0gr.0015, quantité négligeable dans les travaux ordinaires. Au filtratum on ajoute un tiers de son volume d' $AzH^3$  concentrée, et la magnésie est précipitée par addition de 2 à 3 cc. d'une solution de phosphate de soude à 10 p. 100; le précipité est abandonné pendant deux heures, durant lesquelles on l'agite de temps en temps; au bout de ce temps, on filtre; on lave et l'on calcine.

Les précipités de silice, de fer et d'alumine, puis de chaux sont chauffés avec leurs filtres et calcinés pendant une heure à la plus haute température du moufle.

*Dosage du résidu insoluble dans les acides et de l'acide sulfurique.* — 0 gr. 5 du ciment à analyser sont dissous comme ci-dessus; on évapore à siccité; le résidu est traité par 40 cc. d'HCl, et la solution est filtrée après avoir été étendue d'eau; dans le filtratum l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de baryum et déterminé suivant la méthode habituelle.

On remet dans la capsule le précipité de silice et de résidu insoluble, qu'on fait digérer avec une solution saturée de carbonate de sodium; dans ces conditions, la silice seule se dissout; on filtre; on lave et l'on pèse le résidu insoluble après l'avoir calciné. Le poids de celui-ci, diminué du poids de silice obtenu précédemment, donne la proportion de silice réellement combinée.

*Dosage de l'acide carbonique et de l'eau.* — 0 gr. 5 de ciment sont chauffés dans un creuset de platine à une température voisine de 800°.

*Dosage de l'acide carbonique.* — 2 à 5 gr. de ciment sont décomposés par HCl; le  $CO^2$  dégagé est, après purification, absorbé dans un appareil à potasse taré.

*Dosage des alcalis.* — 1 gr. de ciment est traité comme il a été

dit en premier lieu ; la silice et les principales bases sont éliminées ; le dernier filtratum est évaporé en consistance sirupeuse ; on détruit les sels ammoniacaux ; on sépare la magnésie par la baryte, et l'excès de celle-ci est séparé par le carbonate d'ammoniaque. Les alcalis sont pesés à l'état de chlorures et séparés par le chlorure de platine.

*Dosage des sulfures.* — Le ciment est décomposé par HCl dans une atmosphère de gaz d'éclairage ; H<sup>2</sup>S dégagé est absorbé dans une solution d'acétate de plomb et pesé ensuite à l'état de sulfate de plomb.

Dans une analyse courante, le dosage de l'acide carbonique, des alcalis et des sulfures n'est pas nécessaire.

*Séparation de l'alumine et de l'oxyde ferrique.* — Le mélange des deux oxydes obtenu comme plus haut est traité par le bisulfate de potasse fondu ; on reprend par l'eau additionnée d'HCl ; on précipite par l'ammoniaque ; on redissout le mélange des deux oxydes dans HCl ; on concentre la solution à un petit volume, puis on la verse dans une solution concentrée de soude pure ; après digestion suffisante, le précipité d'oxyde ferrique est filtré, redissous dans HCl et reprécipité avec l'ammoniaque.

Un dosage plus rapide peut être obtenu en dissolvant 1 gr. de ciment dans HCl dilué, réduisant la solution avec du zinc pur granulé et titrant en liqueur très diluée le sel ferreux avec une solution N/20 de permanganate de potassium.

*Analyse des pierres calcaires.* — Si celles-ci sont presque pures, elles peuvent être analysées comme il a été dit pour le ciment. Le résidu insoluble siliceux, après calcination, est traité par l'acide fluorhydrique et SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, puis calciné ; s'il y a un résidu appréciable, on le traite par le carbonate de soude en fusion et l'analyse en est faite à la manière habituelle.

Pour les calcaires siliceux ou argileux, qui contiennent une forte proportion de matière insoluble, il est préférable de calciner au préalable, pendant une heure, 1 gr. de l'échantillon finement pulvérisé à la température du moufle ; le produit de la calcination est presque complètement soluble et peut être analysé suivant la méthode qui vient d'être indiquée pour le ciment.

Des portions séparées des substances sont prises pour le dosage de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> et de CO<sup>2</sup> à la manière habituelle.

S'il est nécessaire, les pyrites peuvent être estimées en faisant digérer avec de l'eau régale l'échantillon très finement pulvérisé, éliminant AzO<sup>3</sup>H par évaporation avec HCl et précipitant par le chlorure de baryum les sulfates totaux dans la solution diluée et filtrée.

*Analyse des argiles.* — On fond dans un creuset de platine, pendant une heure, 0 gr: 5 de l'échantillon finement pulvérisé avec 3 gr. de carbonate de soude pur. La masse fondue est dissoute dans l'eau chaude et HCl, et la solution est évaporée à siccité

comme il a été dit pour le ciment. Le filtratum est évaporé une seconde fois à siccité pour séparer une petite quantité de silice ; l'analyse est ensuite conduite comme plus haut. Cependant une double précipitation doit être faite s'il existe une proportion notable de magnésie. La pureté de la silice est établie par l'action de l'acide fluorhydrique et de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . L'alumine et l'oxyde de fer sont séparés par fusion avec le bisulfate de potasse, et, pour un essai rapide, la masse de bisulfate fondu est dissoute dans  $\text{HCl}$  étendu ; la solution, après réduction par le zinc, est titrée avec le permanganate de potasse.

Le dosage des éléments volatils, des sulfates et des pyrites est fait à la manière habituelle.

S'il est nécessaire, les alcalis peuvent être déterminés par décomposition de l'échantillon finement pulvérisé avec l'acide fluorhydrique et  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Après avoir éliminé l'excès de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à une douce chaleur, le résidu est redissous dans  $\text{HCl}$  ; les bases principales sont séparées à la manière ordinaire, et le dosage est continué comme pour le ciment.

Pour les argiles qui contiennent une grande proportion de calcaire, il est préférable de traiter la substance par  $\text{HCl}$  et de faire l'analyse séparément sur la portion soluble et sur la portion insoluble.

H. C.

---

**Dosages colorimétriques au moyen d'un nouveau colorimètre.**— M. W. AUTENRIETH (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1148). — L'auteur estime que les méthodes colorimétriques ne sont pas appliquées aussi généralement qu'elles le mériteraient ; cela résulte principalement de ce qu'il n'existe pas, en dehors des instruments de haute précision des physiciens, d'appareil pratique, exact et peu coûteux. L'appareil construit sur les indications du professeur J. Koenigsberger (1) se compose principalement d'un coin en verre creux K, qui reçoit la solution type ; ce récipient est fixé sur un châssis en bois à côté d'un verre dépoli Mg et d'une échelle S ; ce châssis est mobile verticalement ; à côté du coin, se trouve une auge en verre T, qui reçoit la solution à examiner. L'appareillage optique est placé dans une caissette en bois, dont le côté avant est constitué par un registre noirci portant une fente d'observation. Par cet orifice, on voit à gauche la solution essayée et à droite le type ; derrière la fenêtre d'observation, se trouve une double plaque de Helmholtz DP, qui permet de voir les deux bandes colorées sans aucune séparation ; il n'y a aucune ligne pour séparer les deux plages. Le support du colorimètre porte un index Z, devant lequel on peut faire voyager l'échelle fixée sur le même châssis

(1) Cet appareil est construit par M. Fr. Hellige et Co, à Darmstadt.

que la plaque dépolie et le coin type ; les deux récipients étant garnis des liquides nécessaires, on écarte des yeux le colorimètre jusqu'à vision nette, en pointant soit vers le ciel soit vers un mur blanc et en évitant l'éclairage direct par le soleil ; on fait monter et descendre le châssis jusqu'à égalité de teinte du champ ; on recommande de faire 4 à 6 observations et de lire, l'échelle *au-dessus* de l'index ; on prend la moyenne arithmétique des lectures ; la première lecture est généralement fausse. Lorsqu'il s'agit de doser des traces de substances, et que les colorations sont faibles, on emploie une auge plus longue, et l'on éclaire à l'aide d'une source de lumière diffuse ; cette disposition a donné de bons résultats pour le dosage de l'ammoniaque, des acides nitreux et nitrique, du plomb et de l'hydrogène sulfuré dans les eaux naturelles et résiduaires.

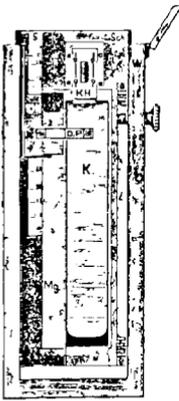


Fig. 1.

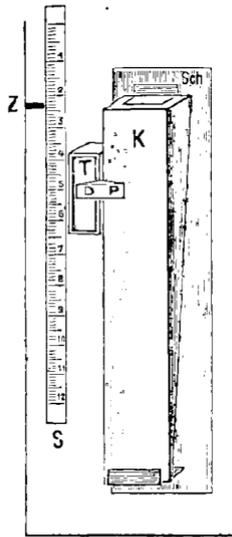


Fig. 2.

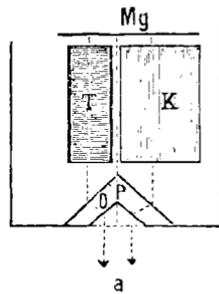


Fig. 3.

Le travail avec ce colorimètre est très rapide ; l'étalonnage du coin de verre avec la solution type pour établir les coefficients ne prend pas plus de temps que la fixation du titre d'une liqueur.

L'exactitude de l'appareil est très grande, car les lectures ne diffèrent pas de plus de 1 à 2 divisions ; cette précision est obtenue grâce à la double plaque de Helmholtz ; lorsqu'il y a un intermédiaire sombre entre les deux plages colorées, la précision diminue de moitié.

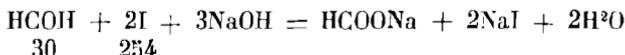
Un autre avantage de l'appareil consiste en ce que les récipients contenant les solutions ont des parois parallèles ; on a donc sur toutes les sections des intensités de coloration régulières.

Pour les dosages exigeant des liqueurs types dont la conservation est limitée, l'auteur recommande d'éviter la préparation répétée de ces types en se servant de solutions colorées de même valeur optique ; par exemple, pour le dosage de l'hématine, la solution chlorhydrique d'hématine type, qui précipite rapidement, est remplacée par une solution déterminée d'une matière colorante stable.

Avec cet appareil, on peut doser par colorimétrie les sucres, la créatinine, la créatine, l'indican et l'acide urique dans l'urine, l'hémoglobine et le fer dans le sang, le lactose dans le lait, l'iode dans la glande thyroïde et ses préparations, les produits azotés, le fer, le plomb, H<sup>2</sup>S dans les eaux, la morphine dans l'opium et ses dérivés, le chrome, le cuivre, le manganèse, le titane, le vanadium, etc.

E. S.

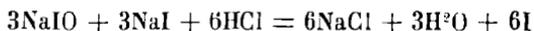
**Dosage de l'aldéhyde formique dans le formol.** — M. A. DE BOURNONVILLE (*Annales de pharmacie de Louvain* de juillet 1912). — L'auteur a essayé les procédés indiqués par les diverses Pharmacopées pour le dosage de l'aldéhyde formique dans le formol, et il a constaté que la méthode la plus rapide et la plus exacte est celle indiquée dans la Pharmacopée suisse ; cette méthode est basée sur l'oxydation de l'aldéhyde formique et sa transformation en acide formique par l'iode en présence d'une solution de soude. La réaction, qui est presque instantanée, s'effectue suivant l'équation suivante :



En présence d'un excès de soude, l'iode en excès se combine avec elle pour former de l'iodure et de l'iodite de sodium selon l'équation suivante :



Si l'on traite la solution ainsi obtenue par un excès d'HCl, celui-ci dégage de l'iode proportionnellement à l'iodite formé. Il n'y a donc que l'excès d'iode qui est mis en liberté, suivant l'équation :



Connaissant par différence la quantité d'iode qui a servi à oxyder le formol, il suffit d'établir le rapport

$$\frac{254}{30} = \frac{x}{y}$$

*y* est la quantité d'iode trouvée par différence.

Pour les détails de l'opération, voici comment la Pharmacopée suisse recommande d'opérer : on prend 10 cc. du formol à titrer ; on le dilue de manière à obtenir 400 cc. ; on prélève 5 cc.

de cette solution, qu'on additionne de 40 cc. de solution d'iode N/10, puis on ajoute de la lessive de soude jusqu'à ce que la couleur du mélange devienne jaune clair ; après 10 minutes de repos, on ajoute 2 cc 5 d'HCl dilué, et l'on titre l'iode en retour avec une solution N/10 d'hyposulfite de sodium.

On pourrait simplifier cette méthode, au point de vue des calculs, en opérant sur des quantités représentant 0 gr. 10 de formol, mais il est plus simple de conserver les chiffres de la Pharmacopée suisse et de multiplier le nombre de cc. d'iode N/10 employé pour l'oxydation du formol par le coefficient 1,1981 que M. de Bournonville a calculé.

M. de Bournonville s'est assuré de l'exactitude de cette méthode en opérant sur des solutions de titre connu préparées par lui. De plus, le dosage peut être effectué en une demi-heure au maximum : enfin, les résultats obtenus sont indépendants de l'acidité du formol.

---

## BIBLIOGRAPHIE

**Chimie légale**, guide de l'expert-chimiste, par R. DE FORCRAND, correspondant de l'Institut. — 1 vol. de 392 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 9 fr. — A mesure que les industries chimiques se développent et que se multiplient les conflits d'intérêts qu'elles peuvent provoquer, l'expertise chimique devient de plus en plus fréquente et s'impose aux tribunaux comme le seul moyen d'élucider les questions techniques qui leur sont posées.

De plus, certaines lois récentes, comme celle du 1<sup>er</sup> août 1903, ont édicté des prescriptions spéciales en matière de falsification.

Aussi devenait-il nécessaire, aujourd'hui que la plupart de nos Universités préparent des ingénieurs-chimistes, de donner à ces étudiants des notions de chimie légale.

Des leçons spéciales ont été faites dans ce but à l'Université de Montpellier depuis plusieurs années, et leur rédaction constitue le livre de M. de Forcrand.

S'adressant surtout à des chimistes, l'auteur s'est abstenu de leur apprendre l'analyse chimique, qu'ils doivent connaître. Il a insisté surtout sur les formes de procédure, qui sont presque toujours étrangères aux chimistes, et sur les règles pratiques que l'expert doit suivre dans les cas les plus usuels.

L'ouvrage se termine par des explications sur la rédaction des rapports.

---

**La fabrication du sucre**, par D. SIDERSKY, ingénieur-chimiste. Un vol. de 360 pages. (Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris). Prix : 5 fr. — La technologie sucrière intéresse un monde nombreux et varié, comprenant les industriels et leurs collaborateurs directs, les ingénieurs, les chimistes, les agriculteurs, les planteurs coloniaux, les constructeurs, etc., qui, tous, en suivent atteentivement

tous les progrès. Pendant que les industriels ont perfectionné les procédés de fabrication et de raffinage du sucre, les producteurs des matières premières ont modernisé leurs méthodes de culture et les ont rendues plus rationnelles. Ces progrès industriels et agricoles sont la conséquence du prodigieux développement des sciences physiques et chimiques et de leurs applications, aussi bien dans les usines qu'aux champs de culture. C'est ce que l'auteur de ce volume a cherché à faire ressortir, en résumant, dans un premier chapitre, la chimie des sucres et leurs propriétés caractéristiques, en exposant l'histoire de cette industrie depuis ses origines jusqu'à nos jours, en consacrant ensuite des chapitres spéciaux aux différentes matières premières qui sont mises à la disposition de cette industrie sous les différents climats, et en traitant enfin des différentes phases de la fabrication, du raffinage, du contrôle chimique et des emplois industriels du sucre. Si l'ampleur du sujet traité et la place restreinte n'ont pas permis à l'auteur d'entrer dans de grands développements, le lecteur pourra toujours compléter ses références à l'aide de la vaste bibliographie qui termine le volume.

A signaler, comme une innovation heureuse, le chapitre consacré aux sucres d'érable et de palmier, ainsi que celui résumant les emplois industriels des sucres, susceptibles d'ouvrir des débouchés nouveaux pour la consommation d'une matière dont la production tend toujours à progresser.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

### DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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<sup>e</sup>.

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.

**REPRÉSENTANT** visitant les agriculteurs et ayant de bonnes relations agricoles désire représenter dans la Seine-inférieure et la Normandie une **Maison d'engrais chimiques**. — Ecrire à M. Dufour-Voisard, 4, rue Bellevue, Sainte-Adresse (Seine-inférieure).

**A VENDRE** Microscope Stiassnie n° 3 en parfait état. Oculaire 3 Huyghens et 6 compensateur. Revolver 4 objectifs 1, 4, 7 à sec, 1/25 à immersion homogène. Eclairage Abbe. Adresser les demandes au bureau des *Annales*, 43, rue Turenne, Paris, aux initiales H. D.-86.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>o</sup>.

# TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1912.

	Pages		Pages
<b>Acide azoteux</b> ; recherche et dosage des nitrites dans l'eau, par MM. Tillmans et Lutthoff.	70	dosage dans les glycyrrhizates d'ammoniaque du commerce, par M. Cormimbœuf.	47
— ; nouveau réactif pour sa recherche	145	— ; même sujet, par M. Gouirand	294
— ; causes d'erreur dans son dosage gazométrique.	146	<b>Acide iodique</b> ; sa préparation pour le dosage de l'oxyde de carbone, par M. Nicloux.	284
— ; son dosage dans les eaux de drainage et de pluie, par M. Huizinga.	191	<b>Acide lactique</b> ; son analyse, par M. Klapproth	113
— ; son dosage dans les eaux, par M. G. Blanc.	216	— ; réactions colorées, par M. Reichard.	272
— ; nouveau réactif pour sa recherche, par M. Vaubel	400	<b>Acide oxalique</b> ; son dosage dans les aiguilles de conifères, par M. Otto	132
— ; son dosage dans les eaux, par M. Duyk	445	<b>Acide perborique</b> ; sa recherche, par MM. Lenz et Richter.	24
<b>Acide azotique</b> ; son dosage dans l'urine, par M. Caron	9	<b>Acide percarbonique</b> ; sa recherche, par MM. Lenz et Richter	24
— ; nouvelle méthode pour son dosage, par M. Bonijn	27	<b>Acide perchlorique</b> ; son dosage dans certains perchlorates, par M. Golblum	69
— ; sur l'exactitude des dosages de nitrates, par MM. Seydel et Wichers.	69	<b>Acide phosphorique</b> ; son dosage à l'état de phosphomolybdate en présence de la silice, par M. Melikoff	133
— ; dosage des nitrates dans l'eau, par MM. Tillmans et Lutthoff	70	— ; action de l'acide phosphorique sirupeux sur certains alliages obtenus au four électrique, par MM. Wunder et Jeanneret.	135
— ; nouveau réactif pour sa recherche	145	— ; sur la méthode de Lorenz pour son dosage, par MM. Neubauer et Lücker	183
— ; causes d'erreur dans son dosage gazométrique.	146	<b>Acide salicylique</b> ; sa caractérisation au moyen du méthylglyoxal, par M. Denigès.	19
— ; son dosage dans les eaux de drainage et de pluie, par M. Huizinga	191	— ; nouvelle réaction, par MM. Sherman et Gross	108
— ; analyse des mélanges sulfonitriques par la méthode des conductibilités électriques, par M. Corvazier.	263	— ; emploi du réactif de Kobert pour sa recherche, par M. Crac	152
— ; son dosage, par M. Roche-reau	306	<b>Acide silicotungstique</b> ; ses combinaisons avec l'antipyrine et le pyramidon, par M. Javillier	214
<b>Acide benzoïque</b> ; son essai iodométrique, par M. Remy.	235	<b>Acide sulfurique</b> ; analyse des mélanges sulfonitriques par la méthode des conductibilités électriques, par M. Corvazier.	263
— ; sa recherche dans les aliments, par M. Biernath	275	— ; son échantillonnage	392
— ; sa recherche dans le lait, par M. Philippe.	276	— ; son dosage, par MM. Johnston et Adams	455
— ; même sujet, par M. Revis.	437		
<b>Acide carbonique</b> ; son dosage, par M. Noll	270		
<b>Acide chlorique</b> ; son dosage volumétrique par M. Kolb	268		
<b>Acide chromique</b> ; nouvelle réaction colorée, par M. König.	271		
<b>Acide formique</b> ; son dosage, par M. Fouchet.	206		
<b>Acide glycyrrhizique</b> ; son			

	Pages
<b>Acide valérianique</b> ; son essai, par M. Mossler . . . . .	149
<b>Acide vanadique</b> ; son dosage volumétrique, par MM. Muller et Diejenhaller . . . . .	266
<b>Acides</b> ; règle mnémotechnique pour leur concentration, par M. Biesenfeld . . . . .	23
<b>Acides gras</b> ; détermination du poids moléculaire de petites quantités d'acides gras, par M. Arnold . . . . .	308
<b>Acidimétrie</b> ; voir <i>Alcalimétrie</i> .	
<b>Aciers</b> ; dosage du chrome et sa séparation d'avec le vanadium, par M. Cain . . . . .	223
— ; dosage du cuivre, par M. Zinberg . . . . .	268
<b>Alcalimétrie</b> ; méthode rapide pour l'ajustage des liqueurs titrées, par M. Klinckerees . . . . .	191
<b>Alcaloïdes</b> ; leur extraction et leur dosage dans les sirops et liquides sucrés, par M. Kohn-Abrest . . . . .	85
<b>Alcool</b> ; sa recherche colorimétrique en présence de l'acétone, par M. Agulhon . . . . .	50
— ; poids spécifique de l'alcool absolu, par M. Kallau . . . . .	149
— ; recherche de l'alcool dénaturé dans les préparations alcooliques . . . . .	275
<b>Alcool camphré</b> ; son essai, par M. Bataille . . . . .	453
<b>Alcool méthylique</b> ; sa recherche dans la teinture d'iode, par M. Voisenet . . . . .	214
— (dosage de petites quantités d'), par M. Simmonds . . . . .	436
<b>Aldéhyde formique</b> ; son dosage, par M. Hermann . . . . .	33
— ; son titrage, par M. Elvoe . . . . .	72
— ; même sujet, par M. de Bourneville . . . . .	463
<b>Aluminium</b> ; sa séparation d'avec le fer et le zirconium, par MM. Wunder et Jeanneret . . . . .	102
— ; dosage du fer en sa présence, par M. Krieger . . . . .	188
— ; sa séparation d'avec le glucinium, par MM. Wunder et Wenger . . . . .	363
— ; son attaque par les eaux gazeuses, par M. Barillé . . . . .	451
<b>Aluminium (bromure d')</b> ; son emploi comme dissolvant, par MM. Isbekow et Plantikow . . . . .	492
<b>Amidon</b> ; sa séparation d'avec le glycogène dans le saucisson, par MM. Baur et Polenske . . . . .	234

	Pages
<b>Ammoniaque</b> ; ses combinaisons avec l'eau, par MM. Schmitz et Postma . . . . .	192
— ; son dosage, par M. Roche-reau . . . . .	304
— ; sa recherche par un nouveau réactif, par M. Carney . . . . .	353
<b>Analyse élémentaire</b> ; utilisation de divers oxydes métalliques comme oxydants, par M. Kurtenacker . . . . .	30
<b>Analyse qualitative</b> ; nouvelle méthode sans l'emploi d'hydrogène sulfuré, par M. Trapp . . . . .	433
<b>Antimoine</b> ; sa recherche, son dosage et sa séparation d'avec l'arsenic, par M. Brusanin . . . . .	81
— ; sa séparation d'avec l'étain, par M. Plato . . . . .	97
— (essai de l'émail contenant de l'), par M. Riekmann . . . . .	348
— ; sa séparation d'avec l'arsenic, par M. Stanley W. Collins . . . . .	385
<b>Antimoine</b> (sulfure double de cuivre et d'antimoine) ; son analyse, par M. Kretschmer . . . . .	104
<b>Antipyrine</b> ; sa combinaison avec l'acide silicotungstique, par M. Javillier . . . . .	214
— ; son dosage, par M. Aste . . . . .	454
<b>Antiseptiques</b> ; leur emploi pour la préparation ou la conservation des aliments . . . . .	197
<b>Appareils</b> ; bain-marie à niveau constant, par M. Miniot . . . . .	54
— ; détermination du point de fusion des matières grasses, par M. Prouzergue . . . . .	56
— ; dispositif simple pour la lecture des burettes, par M. Sacher . . . . .	72
— ; nouvelle trompe aspirante à cannelles . . . . .	300
— ; appareil pour la production de l'ozone . . . . .	301
— ; nouveau gazomètre universel, par M. Rochereau . . . . .	303
— ; nouveau densivolumètre pour la détermination de la densité des minerais et produits industriels, par M. Escard . . . . .	368
— ; nouveau colorimètre, par M. Autenrieth . . . . .	461
<b>Argent</b> ; son dosage électrolytique, par MM. Gooch et Feiser . . . . .	102
— ; son dosage, par M. Treuknev . . . . .	221
<b>Arsenic</b> ; son dosage dans les pyrites, par M. Haitensaur . . . . .	23
— ; sa recherche, son dosage et	

Pages	Pages
sa séparation d'avec l'antimoine, par M. Bressanin . . .	81
— ; sa recherche et son dosage dans les composés organiques, par M. Bressanin . . .	121
— ; analyse de l'arséniatè de soude destiné aux emplois viticoles, par M. Cormimboeuf . . .	161
— ; son dosage, par M. Ney . . .	193
— ; sa recherche dans les vins, lies et pépins provenant des vignes traitées à l'arséniatè de plomb, par MM. Carles et Barthe . . .	287
— ; appareil pour sa recherche par la méthode Je Marsh, par MM. Jadin et Astruc . . .	370
— ; sa séparation d'avec l'antimoine et quelques autres métaux : application aux recherches toxicologiques, par M. Stanley W. Collins . . .	385
— ; sa présence dans quelques aliments, par MM. Jadin et Astruc . . .	419
<b>Atropine</b> ; sa recherche dans les collyres, par M. Pohl . . .	110
<b>Azote</b> ; son dosage dans le nitrate de Norvège et les composés azotés calciques synthétiques, par M. Dinslage . . .	107
<b>Baryum</b> ; sa séparation quantitative du strontium et du calcium, par M. Van den Horn van den Bos . . .	21
— ; son dosage volumétrique, par MM. Hill et Zinc . . .	99
<b>Belladone</b> ; falsification des feuilles de belladone par les feuilles d'ailante, par M. Mitlacher . . .	110
— ; dosage des alcaloïdes dans son extrait . . .	111
<b>Berillium</b> ; voyez <i>Glucinium</i> .	
<b>Beurres</b> ; recherche de leurs falsifications, par M. Robin . . .	330
— ; même sujet, par M. Marion . . .	256
— ; les limites des beurres de la Tripolitaine, de la Cyrénaïque et de la Crète, par M. Vamvakas . . .	332
<b>Beurre de cacao</b> ; recherche de ses falsifications, par M. Duyck . . .	405
<b>Bibliographie</b> ; Traité de chimie générale, par Nernst . . .	35
— ; Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels par Post et Neumann . . .	35
— ; L'évolution de l'électrochimie, par Ostwald . . .	35
— ; Le lait, son analyse, son utilisation, par Monvoisin . . .	36
— ; Les matières celluloses,	
par Beltzer, et les papiers par Persoz . . .	36
— ; Eléments de marchandises. Produits chimiques, par Son et Martin. Matières alimentaires, par Brottet et Tombeck. Matières grasses, matières textiles, matières colorantes, par Brottet et Tombeck . . .	76
— ; Défendez votre estomac contre les fraudes alimentaires, par Marre . . .	77
— ; Bulletin scientifique et industriel, par Roure-Bertrand . . .	77, 237
-- ; Soude, potasse, sels, par Meker . . .	444
— ; Matières tannantes, cuirs par Jacomet . . .	415
— ; Alcool, par Calvet . . .	415
— ; Alcool méthylique, vinaïgres, par Calvet . . .	415
— ; Huiles minérales, par Delahaye . . .	416
— ; Chaux, ciments, plâtres, par Leduc et Cheuu . . .	416
— ; Cours de technologie, par Lombard et Masviel . . .	416
— ; Cours de chimie industrielle, par Tombeck et Gouard . . .	417
— ; Cours de chimie, par Charahot et Milhan . . .	417
— ; Notions fondamentales d'analyse qualitative, par Thomas et Gautier . . .	155
— ; Traité de la fabrication du sucre de betteraves, par Horsin-Déon . . .	156
— ; Le lait, par Villain et Petit, . . .	157
— ; Les peintures, par Margival . . .	157
— ; Traité de la fabrication des vernis, par Gouillon . . .	158
— ; Couleurs et colorants dans l'industrie textile, par Vassart . . .	158
— ; Huiles et graisses comestibles végétales, par Halphen . . .	194
— ; Cours d'analyse quantitative des produits des industries chimiques, par Meurice . . .	195
— ; L'acide formique, par Dubose . . .	196
— ; Traité de la fabrication des cuirs et du travail des peaux, par Villon et Thuau . . .	196
— ; Traité de chimie analytique, par Blas . . .	196
— ; Les encres, par Margival . . .	197
— ; Recherches sur le facies des cristaux, par Gaubert . . .	197

Pages	Pages
<p>—; Chimie analytique, par Treadwell . . . . . 236</p> <p>—; Eaux douces et eaux minérales, par Diénerl . . . . . 236</p> <p>—; Les dérivés tartriques du vin, par Carles . . . . . 278</p> <p>—; Les nouveaux chimiques pour 1912 par Poulenc . . . . . 310</p> <p>—; Vins, par Gayon et Laborde . . . . . 400</p> <p>—; L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, par Dutoit et Duboux . . . . . 401</p> <p>—; Die Analyse der Seltenen Erden und der Erdsalzen, par Meyer et Hauser . . . . . 401</p> <p>—; La teinture du coton, par Serre . . . . . 402</p> <p>—; Les impuretés des alcools, eaux-de-vie et genièvres fabriqués en Belgique, par Schoots . . . . . 402</p> <p>—; Annali del laboratorio delle gabelle, par Villavecchia . . . . . 403</p> <p>—; Les huiles essentielles, par Gildemeister et Hofmann . . . . . 441</p> <p>—; Guide de l'acheteur de caoutchouc manufacturé, par Pellier . . . . . 442</p> <p>—; Beurres et graisses animales par Bruno . . . . . 443</p> <p>—; Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie par Dujardin . . . . . 443</p> <p>—; Chimie légale, par de Forcrand . . . . . 464</p> <p>—; La fabrication du sucre, par Sidersky . . . . . 464</p> <p><b>Bicarbonates</b>; leur recherche en présence des carbonates, par M. Haslam . . . . . 398</p> <p><b>Bichromate de potassium</b>; réduction de ses solutions par le courant alternatif, par MM. Wenger et Midhat . . . . . 321</p> <p><b>Bismuth</b>; action de l'eau oxygénée et du peroxyde de sodium sur ses sels, par MM. Hanus et Kallauner . . . . . 69</p> <p><b>Bougies</b>; bougies stéariques renfermant du plomb . . . . . 309</p> <p><b>Bouillie bordelaise</b>; nouveau réactif pour son essai, par M. Crouzel . . . . . 409</p> <p><b>Brome</b>; caractérisation de petites quantités de brome à l'état de bromure alcalin ou alcalino-terreux, par M. Labat . . . . . 15</p> <p>—; son dosage en présence du chlore et de l'iode, par M. Sarvonat . . . . . 381</p> <p><b>Cadmium</b>; sa précipitation en solution ammoniacale . . . . . 184</p> <p><b>Caféine</b>; son dosage dans le</p>	<p>salicylate double de sodium et de caféine, par MM. Lehmann et Mueller . . . . . 448</p> <p>—; son dosage, par M. Costes . . . . . 246</p> <p><b>Calcium</b>; sa séparation quantitative du baryum et du strontium, par M. Van den Horn van den Bos . . . . . 21</p> <p><b>Camphre</b>; teneur en camphre des différentes parties du camphrier . . . . . 76</p> <p>—; son dosage dans l'huile camphrée, par M. North . . . . . 155</p> <p>—; son dosage dans l'alcool camphré par l'hydroxylamine, par M. Fuller . . . . . 233</p> <p>—; son dosage dans l'alcool camphré, par M. Bataille . . . . . 453</p> <p><b>Canadium</b>; nouvel élément, par M. French . . . . . 439</p> <p><b>Cantharidine</b>; son dosage, par M. Gaze . . . . . 73</p> <p>—; même sujet, par M. Kneip . . . . . 111</p> <p><b>Carbone</b>; son dosage rapide dans le ferro-chrome, par MM. Gercke et Patzukoff . . . . . 349</p> <p><b>Cellophane</b>; son emploi pour envelopper les substances alimentaires . . . . . 237</p> <p><b>Cellulose</b>; recherche microchimique de la cellulose digestible dans les fèces, par M. Amann . . . . . 74</p> <p><b>Centauree</b>; recherches phytochimiques de la petite centauree, par M. Reiss . . . . . 154</p> <p><b>Cérium</b>; action des carbonates alcalins, par MM. Wunder et Schapira . . . . . 323</p> <p><b>Charbons</b>; dosage de l'humidité, par MM. Archibald et Samence . . . . . 354</p> <p>—; leur échantillonnage . . . . . 392</p> <p><b>Charcuterie</b> (décret concernant l'application de la loi sur les fraudes aux produits de la). . . . . 311</p> <p><b>Chaux</b>; son dosage en présence de la magnésie, par M. Carron . . . . . 127</p> <p>—; son dosage dans l'eau de chaux, par MM. Ekekrantz et Palme . . . . . 225</p> <p><b>Chloral</b>; son essai, par M. Bourdet . . . . . 19</p> <p><b>Chlorates</b>; leur analyse, par M. Buttlar . . . . . 225</p> <p>—; même sujet, par M. Kolb . . . . . 268</p> <p><b>Chlore</b>; son dosage dans les combinaisons organiques, par M. Monthulé . . . . . 133</p> <p>—; son dosage en présence du brome et de l'iode, par M. Sarvonat . . . . . 381</p> <p><b>Chrome</b>; son dosage et sa sé-</p>

Pages		Pages
	paration d'avec le vanadium dans les aciers, par M. Cain . . . . .	223
	— ; sa recherche et son dosage, par M. Meneghini . . . . .	349
	— ; identification du sesquioxyde de chrome insoluble dans les acides, par M. Jankowitsch . . . . .	391
	<b>Chromite</b> ; son attaque, par M. Warunis . . . . .	390
	<b>Ciment</b> ; dosage rapide de l'oxyde de fer, par M. Golubinzell . . . . .	490
	— ; son analyse, par M. Blount . . . . .	458
	<b>Cires</b> ; méthode d'analyse des cires d'abeille et de Carnauba. dosage des hydrocarbures étrangers, par M. Leys . . . . .	334
	<b>Cobalt</b> ; valeur de l'essai de la perle de borax pour sa recherche, par M. Curtmann . . . . .	444
	— ; sa précipitation ammoniacale . . . . .	181
	— ; analyse des matières contenant du cuivre, du nickel et du cobalt, par M. Pedersen . . . . .	222
	— ; son dosage, par M. Dede . . . . .	224
	<b>Cocaïne</b> ; réactions microchimiques, par M. Hankin . . . . .	75
	<b>Colorants</b> ; la coloration des matières alimentaires . . . . .	417
	— ; méthode pour la recherche et la séparation des sept colorants autorisés dans les substances alimentaires aux Etats-Unis, par M. Price . . . . .	238
	— ; identification et séparation de certains colorants, par MM. Chapman et Siebold . . . . .	432
	<b>Colorimétrie</b> ; nouveau colorimètre, par M. Autenrieth . . . . .	461
	<b>Conférence internationale</b> pour l'unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires . . . . .	92
	<b>Conférences de la Société</b> d'hygiène alimentaire . . . . .	419
	<b>Congrès du froid</b> . . . . .	359
	<b>Conservatoire des arts et métiers</b> ; fonctionnement de son laboratoire en 1911 . . . . .	358
	<b>Conserves alimentaires</b> ; dosage de l'étain, par MM. Schreiber et Taber . . . . .	27
	— ; dosage colorimétrique du cuivre, par M. Serger . . . . .	273
	— (décret concernant l'application de la loi sur les fraudes aux) . . . . .	311
	<b>Coton hydrophile</b> ; son essai, par M. Kilmner . . . . .	193
	<b>Créosote</b> ; essai du carbonate de créosote, par M. Fernau . . . . .	433
	<b>Cuivre</b> ; son dosage dans la pyrite . . . . .	407
	— ; sa précipitation en solution ammoniacale . . . . .	181
	— ; son dosage dans le sulfate de cuivre, par M. Bolis . . . . .	190
	— ; analyse des matières contenant du cuivre, du nickel et du cobalt, par M. Pedersen . . . . .	222
	— ; son dosage dans l'acier, par M. Zinberg . . . . .	263
	— ; son dosage colorimétrique dans les conserves, par M. Serger . . . . .	273
	— ; son dosage dans les pyrites et les résidus, par M. Iwanow . . . . .	302
	— ; son dosage par la méthode iodométrique, par M. Kendall . . . . .	428
	<b>Cuivre (iodure de)</b> ; méthode simplifiée pour son analyse, par M. Bardt . . . . .	67
	— ; sur l'obtention de l'iodure cuivrique, par M. Denham . . . . .	68
	<b>Cuivre (sulfate de)</b> ; dosage du cuivre, par M. Bolis . . . . .	190
	<b>Cuivre</b> (sulfure double de cuivre et d'antimoine) ; son analyse, par M. Kretschmer . . . . .	104
	<b>Curcumine</b> (préparation de papier reactif de) . . . . .	114
	<b>Cyanure de mercure</b> (action de l'iodure de potassium sur le), par M. de Bournonville . . . . .	267
	<b>Cyanure de potassium</b> ; son titrage en présence du ferrocyanure, par M. Treadwell . . . . .	148
	<b>Densités</b> ; nouveau densivolumètre pour leur détermination, par M. Escard . . . . .	368
	<b>Didyme</b> ; action des carbonates alcalins, par MM. Wunder et Schapira . . . . .	323
	<b>Digitale</b> ; sa teneur en manganèse, par M. Buzmann . . . . .	108
	<b>Eau</b> ; son dosage au moyen des composés organiques magnésiens, notamment le méthyl-iodure de magnésium, par Zerewitinoff . . . . .	31
	— ; recherche et dosage des nitrates et des nitrites, par MM. Tillmans et Lutthoff . . . . .	70
	— ; dosage colorimétrique des phénols dans les eaux résiduaires, par M. Bach . . . . .	112
	— ; dispositif pour les analyses bactériologiques à la source, par M. Vandevelde . . . . .	163
	— ; dosage de l'azote nitreux et nitrique, par M. Huizinga . . . . .	194
	— ; comparaison des méthodes de Trommsdorff et de Griess pour le dosage des nitrites, par M. G. Blanc . . . . .	216
	— ; dosage de l'acide carbonique libre, par M. Noll . . . . .	270
	— ; application des méthodes	

Pages		Pages
	de volumétrie physico-chimique à son analyse, par MM. Dienert et Guillard. . . . .	366
	— ; même sujet, par M. Dienert. . . . .	407
	— : Dosage des nitrates, par M. Duyk . . . . .	445
	— ; attaque lente de l'aluminium par les eaux gazeifiées, par M. Barillé . . . . .	451
	<b>Eau oxygénée</b> : réaction nouvelle, par M. Labbé . . . . .	108
	— (modifications à la réaction du cobalt pour la recherche de traces d'), par M. Leuchter . . . . .	191
	— ; son titrage, par M. Roche-reau . . . . .	305
	<b>Eaux de vie</b> : leur analyse dans le cas particulier où l'on ne dispose que d'échantillons de volume très réduit, par M. X. Rocques . . . . .	86
	— ; leur coloration . . . . .	119
	— (action de l'eau oxygénée sur les), par M. Chauvin . . . . .	258
	<b>Echantillonnage</b> des produits industriels et commerciaux . . . . .	392
	<b>Email</b> : essai de l'email contenant de l'antimoine, par M. Rickmann . . . . .	348
	<b>Essence de citronnelle</b> : dosage du géraniol, par MM. Dupont et Labaune . . . . .	210
	<b>Essence de lavande</b> : sa falsification par l'éther phtalique, par M. Delphin . . . . .	309
	<b>Essence de moutarde</b> : son dosage dans les tourteaux de crucifères et dans les farines de moutarde, par M. Brioux. . . . .	3
	— ; son dosage dans la farine de moutarde, par M. Domergue. . . . .	131
	<b>Essence desantal</b> : caractères d'une essence servant à la falsifier, par M. Lenz. . . . .	277
	<b>Essence de térébenthine</b> : recherche du white spirit, par M. Delfour . . . . .	136
	— ; recherche du pétrole . . . . .	308
	— ; recherche de sa pureté au moyen du thermotérébenthomètre, par M. Tortelli. . . . .	381
	— ; son essai rapide au moyen du térébètre, par M. Delfour. . . . .	423
	<b>Étain</b> : son dosage dans les conserves alimentaires, par MM. Schreiber et Taber . . . . .	27
	— ; sa séparation d'avec l'antimoine, par M. Plato. . . . .	97
	<b>Éther</b> : présence de l'acétone et de l'aldéhyde formique dans certains échantillons d'éther officinal, par M. Guérin. . . . .	437
	<b>Expertises chimiques</b> ; nouveau tarif. . . . .	403
	<b>Extraits fluides</b> : leur titrage, par M. Lawal . . . . .	151
	<b>Farines</b> : documents pour l'interprétation des résultats de leur analyse. . . . .	37
	<b>Fèces</b> : recherche microchimique de la cellulose digestible, par M. Amann . . . . .	74
	<b>Fer</b> : son dosage volumétrique par le permanganate de potassium, par MM. Muller et Wegelin . . . . .	22
	— ; sa séparation d'avec le manganèse, par M. Sanchez . . . . .	59
	— ; sa séparation d'avec le zirconium et l'aluminium, par MM. Wunder et Jeanneret . . . . .	102
	— ; dosage de la silice dans les minerais de fer, par M. Moldenhauer . . . . .	107
	— ; sa précipitation par l'hydrate d'hydrazine, par M. Schirm . . . . .	108
	— ; son dosage en présence de l'alumine, par M. Krieger. . . . .	183
	— ; dosage du phosphore dans le fer sans séparation du silicium . . . . .	189
	— ; dosage rapide de l'oxyde de fer dans le ciment, par M. Golubinzeff . . . . .	190
	— ; sa séparation d'avec le titane, par M. Bourion . . . . .	284
	— ; sa détermination volumétrique dans les ferro-alliages, par MM. Wunder et Stoïcoff. . . . .	361
	<b>Ferreux (sels)</b> : emploi de la diméthylglyoxime comme réactif très sensible, par M. Slawik. . . . .	222
	<b>Ferro alliages</b> : détermination volumétrique du fer, par MM. Wunder et Stoïcoff. . . . .	364
	<b>Ferro-chrome</b> : dosage rapide du carbone, par MM. Gercke et Patzukoff. . . . .	34
	<b>Ferro-nickel</b> : analyse d'un ferro-nickel contenant du zinc, de l'aluminium et du manganèse, par M. Carron . . . . .	205
	<b>Ferro-urane</b> : son analyse, par M. Trautmann. . . . .	101
	<b>Ferro-vanadium</b> : présence et dosage du nickel, par M. Schilling . . . . .	224
	<b>Ferro-zircones</b> : leur analyse, par MM. Wunder et Jeanneret. . . . .	102
	— ; même sujet, par MM. Weiss et Trautmann . . . . .	188
	<b>Fève de Calabar</b> : titrage des alcaloïdes, par M. Salway . . . . .	149
	<b>Fluor</b> : son dosage, par MM.	

Pages	Pages		
Starck et Thorin . . . . .	223	sible pour sa recherche, par M. Zenghelis. . . . .	146
— ; même sujet, par M. Starck. . . . .	271	<b>Hydrogène arsénié</b> ; formation et propriétés de l'hydrogène arsénié solide, par MM. Berckleben et Scheiter . . . . .	24
— ; son dosage, par M. Drawe . . . . .	457	<b>Hyperol</b> ; son emploi dans les laboratoires . . . . .	145
<b>Fonte</b> ; dosage du phosphore sans séparation du silicium . . . . .	189	<b>Hypophosphite de calcium</b> ; son essai, par MM. Rupp et Kroll . . . . .	225
— ; son échantillonnage. . . . .	392	<b>Hyposulfites</b> (réaction colorée des), par M. Casolasi. . . . .	428
<b>Fruits</b> ; analyse du jus de fruits, par MM. Crochetelle et Milon. . . . .	178	<b>Ichthyol</b> ; essai des ichthyols du commerce, par M. Carboneschi . . . . .	153
<b>Fusion</b> ; points de fusion de divers métaux, par MM. Day et Sosman . . . . .	146	<b>Iode</b> ; dosage de très petites quantités de chlore et de brome dans l'iode commercial, par M. Waston . . . . .	355
<b>Gaz</b> ; le métr gaz, appareil pour le dosage de l'azote dans le gaz d'éclairage, par MM. Evans . . . . .	399	— ; son dosage en présence du chlore et du brome, par M. Sarvonat . . . . .	381
<b>Géranio</b> ; son dosage dans l'essence de citronnelle, par MM. Dupont et Labaune. . . . .	210	— ; son dosage dans le sirop iodotannique, par MM. Goris et Wirth . . . . .	384
<b>Glucinium</b> ; sa séparation d'avec l'aluminium, par MM. Wunder et Wenger . . . . .	363	<b>Iode (teinture d')</b> ; recherche de l'alcool méthylique, par M. Voisenet . . . . .	214
<b>Glycérine</b> ; son analyse . . . . .	73	<b>Jalap</b> ; essai de la racine de jalap, par M. North. . . . .	152
— ; son poids spécifique, par M. Kallou. . . . .	193	<b>Jusquiam</b> (dosage des alcaloïdes dans l'extrait de) . . . . .	111
<b>Glycyrrhizate d'ammoniaque</b> ; dosage de l'acide glycyrrhizique, par M. Cornimbeuf . . . . .	47	<b>Kola</b> ; essai de ses préparations, par M. Meillère. . . . .	264
— ; même sujet, par M. Gouirand . . . . .	291	<b>Laboratoire municipal de Paris</b> ; arrêté du Conseil d'Etat décidant qu'il a le droit de faire, pour le public, des analyses payantes . . . . .	358
<b>Gomme</b> ; circulaire relative au sirop de gomme . . . . .	160	<b>Laine</b> ; contrôle chimique de son travail, par M. Becke . . . . .	440
<b>Graphite</b> ; détermination de sa valeur, par M. Mayer . . . . .	150	<b>Lait</b> ; nouvelle méthode pour la recherche de son mouillage, par M. Ledent . . . . .	34
<b>Graisses consistantes</b> ; dosage du savon, par M. Bockermann . . . . .	232	— ; dosage du phosphore, par M. Sloniewski . . . . .	109
<b>Grasses</b> (matières) ; détermination de leur point de fusion, par M. Prouzergue . . . . .	56	— ; recherche de son mouillage par la constante de Cornalba, par M. Leperre. . . . .	153
— ; dosage des acides gras libres en présence des savons, par MM. Holde et Marcussou. . . . .	231	— ; teneur du lait en fer, par MM. Edelstein et Csonka. . . . .	235
<b>Grenadier</b> ; réaction d'identité de l'extrait d'écorce de racine de grenadier, par M. Glucksmann . . . . .	152	— ; comparaison des méthodes de dosage du beurre, par M. Rammstedt . . . . .	274
<b>Halogènes</b> ; leur dosage dans les composés organiques, par M. Saint-Warunis . . . . .	273	— ; recherche de l'acide benzoïque, par M. Philippe . . . . .	276
<b>Huile d'amandes</b> ; recherche de ses falsifications. . . . .	277	— (nouvel antiseptique pour le), par M. Stokes . . . . .	399
<b>Huile de thé</b> ; ses caractères, par M. Lawall . . . . .	278	— ; conservation des échantillons destinés à l'analyse, par M. X. Rocques . . . . .	413
<b>Huile de vers à soie</b> ; ses caractères, par M. Lawall . . . . .	309	— ; dosage du bichromate, par M. Tarbouriech. . . . .	421
<b>Huiles</b> ; recherche du sulfure de carbone, par M. Milliau . . . . .	1	— ; recherche de l'acide benzoïque, par M. Revis . . . . .	43
<b>Hydrastine</b> ; son dosage dans l'extrait d'hydrastis, par M. Van der Haar . . . . .	234		
<b>Hydrazine</b> ; son dosage volumétrique, par M. Jamieson . . . . .	351		
<b>Hydrogène</b> ; réaction très sen-			

Pages	Pages
— ; recherche et dosage des nitrates, par MM. Tillmann et Spittlgerter . . . . .	438
<b>Lait de femme</b> ; dosage du lactose, par M. Denigès . . . . .	219
<b>Lanthane</b> ; action des carbonates alcalins, par MM. Wunder et Schapira . . . . .	323
<b>Lécithine</b> ; son dosage, par M. Virchow . . . . .	109
<b>Lin</b> ; nature du mucilage de la graine de lin, par M. Neville . . . . .	151
<b>Lithopone</b> ; son analyse, par MM. Austin et Keane . . . . .	430
<b>Loi sur les fraudes</b> : arrêt agréant le laboratoire municipal de Paris . . . . .	40
— ; décret concernant son application : 1° dispositions générales ; 2° dispositions spéciales aux viandes, produits de la charcuterie, conserves alimentaires . . . . .	314
— ; arrêté concernant son application . . . . .	315
— ; loi modifiant et complétant celle du 1 <sup>er</sup> août 1905 sur les fraudes et celle du 29 juin 1907 sur le mouillage et le sucrage des vins . . . . .	356
<b>Magnésie</b> ; son dosage calorimétrique dans le carbonate de magnésie et dans son mélange avec l'amiante, par M. Fortini . . . . .	351
<b>Manganèse</b> ; sa séparation d'avec le fer, par M. Sanchez . . . . .	59
— ; son dosage à l'état d'oxyde salin, par MM. Raikow et Tischkow . . . . .	100
— (teneur de la digitale en), par M. Buzmann . . . . .	108
— ; sa précipitation en solution ammoniacale . . . . .	181
— ; son dosage dans le ferrotungstène, par M. Slawik . . . . .	307
— ; le manganèse normal du sang, par MM. G. Bertrand et Medigreanu . . . . .	343
— ; sa présence et sa répartition dans les organes des animaux, par MM. G. Bertrand et Medigreanu . . . . .	344
— ; caractérisation de traces de manganèse par un nouveau réactif, par M. Carney . . . . .	352
— ; le manganèse normal, par M. Carles . . . . .	411
— ; sa présence dans les végétaux, MM. Jadin et Astruc . . . . .	450
<b>Maté</b> ; procédé pour différencier les infusions de thé de celles de maté, par M. de Lylle . . . . .	84
<b>Matières organiques</b> ; leur destruction par le brome dans les analyses toxicologiques, par M. Magnin . . . . .	138
— ; leur destruction par l'acide azotique et l'eau oxygénée, par M. Jannasch . . . . .	355
— (influence de la solution de permanganate de potassium sur les), par M. Hetper . . . . .	435
<b>Mercure</b> ; son dosage volumétrique, par M. Jamieson . . . . .	345
<b>Métaux blancs</b> ; marches systématique pour leur analyse, par M. Kopenhagen . . . . .	241
<b>Méthylglyoxal</b> ; son emploi comme réactif de l'acide salicylique, par M. Denigès . . . . .	19
<b>Miel</b> ; sa teneur en manganèse, par M. Gottfried . . . . .	154
— (intervention du saccharose par le), par M. Achert . . . . .	274
<b>Minerais</b> ; leur séparation mécanique, par M. Clerici . . . . .	103
— ; leur échantillonnage . . . . .	392
<b>Minium</b> ; son analyse, par M. Sacher . . . . .	146
<b>Molybdène</b> ; dosage du tungstène en sa présence, par M. Trautmann . . . . .	65
— ; son dosage électrolytique, par MM. Fischer et Weise . . . . .	392
— (réactif sensible du), par M. Kafku . . . . .	426
<b>Morphine</b> ; recherche de la narcotine dans le chlorhydrate de morphine, par M. Labat . . . . .	420
<b>Moutarde</b> (dosage de l'essence de moutarde dans la farine de), par M. Brioux . . . . .	3
— ; même sujet, par M. Domergue . . . . .	131
— ; même sujet, par M. Raquéf . . . . .	174
<b>Narcotine</b> ; sa recherche dans le chlorhydrate de morphine, par M. Labat . . . . .	420
<b>Nickel</b> ; valeur de l'essai de la perle de borax pour sa recherche, par M. Curtmann . . . . .	444
— ; son dosage dans les alliages, par MM. Parr et Lindgreen . . . . .	489
— ; sa séparation d'avec le palladium par la diméthylglyoxime, par MM. Wunder et Thuringer . . . . .	201
— ; analyse des matières contenant du cuivre, du nickel et du cobalt, par M. Pedersen . . . . .	222
— ; son dosage dans le ferrotungstène, par M. Schilling . . . . .	224
— ; son dosage, par M. Dede . . . . .	224
— ; son dosage sous forme d'oxalate, par M. Ward . . . . .	350
— ; son dosage et sa séparation d'avec le zinc dans les alliages, par M. Duclos . . . . .	418

Pages	Pages
<b>Nitrate de Norvège</b> ; son analyse, par M. Dinslage . . . . .	107
<b>Nitrates</b> ; voyez <i>Acide azotique</i>	
<b>Nitrites</b> ; voyez <i>Acide azoteux</i> .	
<b>Œnanthe safranée</b> ; sa composition chimique, par M. Tutin . . . . .	150
<b>Opium</b> ; nouvelle méthode pour son essai, par M. Carles . . . . .	171
<b>Or</b> ; son dosage, par M. Treuknev . . . . .	221
—; sa recherche par un nouveau réactif, par M. Carney . . . . .	353
<b>Orthosulfarséniate de potassium et de baryum</b> ; sa préparation et ses propriétés, par M. Glatzel . . . . .	106
<b>Oxyde de carbone</b> ; sa recherche dans le sang, par M. Lochte . . . . .	147
—; préparation de l'acide iodique pour son dosage, par M. Niéloux . . . . .	284
—; sa combustion en présence du palladium, par M. Wieland . . . . .	355
<b>Ozone</b> ; nouvel appareil pour sa production . . . . .	301
—; sa caractérisation par un nouveau réactif, par M. Carney . . . . .	352
<b>Pains</b> ; documents pour l'interprétation des résultats de leur analyse . . . . .	37
<b>Palladium</b> ; sa séparation d'avec le nickel par la diméthylglyoxime, par MM. Wunder et Thuringer . . . . .	201
<b>Panabase</b> (sulfure double de cuivre et d'antimoine); son analyse, par M. Kretschmer . . . . .	104
<b>Permanganate de potassium</b> ; sa réduction par le courant alternatif, par MM. Wenger et Alvarez . . . . .	202
—; influence de sa solution sur les matières organiques, par M. Hetper . . . . .	435
<b>Phénols</b> ; leur dosage dans les eaux résiduaires, par M. Bach . . . . .	412
<b>Phosphomolybdates</b> ; leur séparation des silicomolybdates, par M. Melikoff . . . . .	133
<b>Phosphore</b> ; son dosage dans le lait, par M. Sloniewski . . . . .	109
—; sa recherche microchimique dans l'analyse médico-légale, par M. Denigès . . . . .	180
—; son dosage dans le fer et la fonte sans séparation du silicium . . . . .	189
—; procédé de calcination des matières alimentaires en vue de son dosage, par M. Voza-rik . . . . .	307
<b>Platine</b> ; son dosage, par M. Treuknev . . . . .	221
— (action de la diméthylglyoxime sur le), par MM. Wunder et Thuringer . . . . .	328
—; analyse de ses alliages, par M. Arnold . . . . .	347
<b>Plomb</b> ; son dosage électrolytique, par M. Fairchild . . . . .	183
—; son dosage sous forme d'oxalate, par M. Ward . . . . .	350
—; son dosage électrolytique dans les alliages, par M. Voiciehowski . . . . .	350
<b>Plomb (peroxyde de)</b> ; son dosage volumétrique, par M. Sacher . . . . .	146
—; son dosage, par MM. Chwala et Colle . . . . .	269
<b>Pois verts colorés</b> artificiellement, par M. Grelot . . . . .	158
<b>Poivre</b> ; sa falsification par l'ersévilier, par MM. Bussard et Andouard . . . . .	21
<b>Potasse</b> ; son dosage à l'état de chloroplatinate, par M. Fiechter . . . . .	68
—; réactif sensible pour sa recherche, par M. Bowser . . . . .	145
—; préparation de sa lessive alcoolique, par M. Malfatti . . . . .	150
—; réaction quantitative de petites quantités de potassium, par MM. Mitscherlich, Alichowski et Fischer . . . . .	190
<b>Prix</b> ; prix proposés par la Société chimique de France pour 1912 . . . . .	77
—; prix proposé par l'Association des ingénieurs électriciens de l'Institut Montefiore . . . . .	198
—; prix du groupement des fabricants de vernis . . . . .	239
<b>Pyramidon</b> ; ses réactions, par M. Moulin . . . . .	13
—; recherche des chlorures, par M. Collo . . . . .	29
—; sa combinaison avec l'acide silicotungstique, par M. Javillier . . . . .	214
<b>Pyrites</b> ; dosage de l'arsenic, par M. Hattensaur . . . . .	23
—; dosage du soufre, par M. Hezko . . . . .	66 et
—; même sujet, par M. Klason . . . . .	106
—; même sujet, par MM. Klason et Mellquist . . . . .	185
—; dosage du cuivre . . . . .	107
—; même sujet, par M. Iwanow . . . . .	302
—; leur échantillonnage . . . . .	302
<b>Pyrogallol</b> ; réaction d'identité, par M. Glucksman . . . . .	441

Pages		Pages
243	<b>Quartz</b> ; fusion du quartz pur, par M. Billon-Dagnerre . . .	
291	<b>Régilisse</b> ; recherche de la glycyrrhizine dans les pâtes et pastilles de réglisse, par M. Gouirand . . .	
166	<b>Résine</b> ; caractères d'une résine (copal demi-dur) fossile de Guyane, par M. Essner . . .	
308	<b>Rhums</b> ; leur essai, par M. Strunk . . .	
221	<b>Russo (réaction de)</b> ; pour le diagnostic de la fièvre typhoïde, par M. Lemaire . . .	
114	<b>Saccharine</b> ; sa recherche et son dosage, par MM. Camilla et Pertusi . . .	
60	<b>Sang</b> ; sa recherche par le réactif de Meyer et l'albuminate de manganèse, par M. Mulsan . . .	
147	— ; présence du vanadium dans le sang des Ascidies, par MM. Henze . . .	
147	— ; recherche de l'oxyde de carbone, par M. Lochte . . .	
219	— ; sensibilité de la réaction de Kastle-Meyer pour sa recherche, par M. le docteur Benoit . . .	
343	— ; le manganèse normal du sang, par MM. G. Bertrand et Médigreceanu . . .	
422	<b>Saponine</b> ; sa recherche dans les produits vendus pour faire mousser les boissons, par M. Loucheux . . .	
39	<b>Sardines (fausses conserves de)</b> . . .	
234	<b>Saucisson</b> ; dosage de l'amidon en présence du glycogène, par MM. Baur et Polenske . . .	
231	<b>Savons (dosage des acides gras libres dans les graisses, en présence des)</b> , par MM. Holde et Marcusson . . .	
232	— ; son dosage dans les graisses consistantes, par M. Bockermann . . .	
235	<b>Scammonées</b> ; leur différenciation, par M. Ballard . . .	
265	— ; caractères de la résine brune de scammonée et recherche de ses falsifications, par M. Bourdier . . .	
406	<b>Sélénium</b> ; son dosage dans le soufre et la pyrite, par M. Klason . . .	
185	— ; même sujet, par MM. Klason et Mellquist . . .	
34	<b>Silicates (titrage du protoxyde de fer dans les)</b> , par M. Dietrich . . .	
407	<b>Silice</b> ; son dosage dans les minerais de fer, par M. Moldenhauer . . .	
	<b>Silicomolybdates</b> ; leur séparation des phosphomolybdates, par M. Mélikoff . . .	133
	<b>Sirop de gomme</b> ; circulaire relative au dosage de la gomme . . .	160
	<b>Soufre</b> ; son dosage dans les pyrites, par M. Heczko. 66 et . . .	226
	— ; même sujet, par M. Klason . . .	106
	— ; même sujet, par MM. Klason et Mellquist . . .	185
	— ; son dosage rapide dans les résidus de blende, par M. Nitchie . . .	226
	<b>Spath-fluor</b> ; son analyse commerciale, par M. Biétel . . .	353
	<b>Sperme</b> ; cause d'erreur dans la recherche des taches de sperme par le réactif de Florence, par M. Marcellet . . .	60
	<b>Spirochetes pallida</b> ; procédé pour colorer ses préparations, par M. Klausner . . .	193
	<b>Strontium</b> ; sa séparation quantitative du baryum et du calcium, par M. Van den Horn van den Bos . . .	21
	<b>Strophantus</b> ; essai chimique de ses semences, par M. Haycock . . .	110
	<b>Strychnine</b> ; composition du sulfate de strychnine par M. Dolt . . .	272
	<b>Styrax</b> ; son essai . . .	75
	<b>Sulfocyanures (recherche des chlorures dans les)</b> , par M. Cormimbœuf . . .	329
	<b>Sulfure de carbone</b> ; sa recherche dans les huiles, par M. Milliau . . .	1
	<b>Thallium</b> ; sa recherche qualitative, par MM. Tanatar et Petroff . . .	300
	<b>Thé</b> ; procédé pour différencier les infusions de thé de celles de maté, par M. de Lylle . . .	84
	<b>Thorium</b> ; sa recherche et son dosage à l'aide de l'acide iodique, par M. Meyer . . .	64
	— ; action des carbonates alcalins, par MM. Wunder et Schapira . . .	323
	— ; nouvelle méthode pour sa séparation, par MM. Smith et James . . .	426
	<b>Titane</b> ; sa séparation d'avec le fer, par M. Bourion . . .	281
	<b>Tourteaux de crucifères</b> ; dosage de l'essence de nouvelle, par M. Brioux . . .	3
	<b>Toxicologiques (analyses)</b> ; destruction des matières organiques par le brome, par M. Magnin . . .	138
	<b>Tungstène</b> ; son dosage dans	

Pages	Pages		
la wolframite en présence du molybdène, par M. Trautmann . . . . .	65	— ; nature et proportion des composés azotes, par MM. Schaffer et Philippe . . . . .	230
— ; action des carbonates alcalins ; sa séparation d'avec le fer, le glucinium et l'aluminium, par MM. Wunder et Schapira . . . . .	323	— , dosage des sulfates par la volumétrie physico-chimique, par MM. Bruno et Turquand d'Auzay . . . . .	243
— (reactif sensible du), par M. Kafku . . . . .	426	— ; recherche de petites quantités de zinc, par M. Straub . . . . .	272
<b>Unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires</b> ; conférence internationale . . . . .	92	— ; état des combinaisons de l'acide sulfurique dans les vins, par MM. Baragiola et Godet . . . . .	272
<b>Urane</b> ; son dosage, par M. Siemens . . . . .	105	— ; interprétation des résultats d'analyses en Suisse . . . . .	279
<b>Urine</b> ; dosage des nitrates, par M. Caron . . . . .	9	— ; recherche de l'arsenic et du plomb dans les vins et lies des vignes traitées à l'arséniate de plomb, par MM. Carles et Barthe . . . . .	287
— ; recherche des pigments biliaires, par M. Crouzel . . . . .	58	— ; loi modifiant celle du 29 juin 1907 sur le mouillage et le sucrage des vins . . . . .	356
— ; dosage pondéral de l'albumine, par M. Simonot . . . . .	61	— ; dosage de la glycérine, par M. Beis . . . . .	373
— ; dosage de l'acide urique, par M. Caron . . . . .	123	— ; emploi de l'ultra-microscope en œnologie, par M. Dage . . . . .	378
— ; recherche de petites quantités d'albumine, par M. Glaesgen . . . . .	138	— ; étude critique sur la détermination directe de leur extrait sec, par MM. Heide et Schwenk . . . . .	439
— ; dosage de l'acidité, par MM. Grimbert et Morel . . . . .	139	— ; leur déverdissement, par M. Carles . . . . .	447
— ; tableau pour la recherche des sucres et de leurs dérivés, par M. Blanc . . . . .	168	<b>Wolfram</b> ; voyez <i>Tungstène</i> .	
— ; recherche des pigments biliaires, par M. Maslow . . . . .	194	<b>Wolframite</b> ; dosage du tungstène, par M. Trautmann . . . . .	65
— ; dosage de l'urotropine, par M. Schröter . . . . .	233	<b>Zinc</b> ; son dosage rapide, par M. Voigt . . . . .	62, 182 et 269
— ; recherche des iodures, par M. Holmgren . . . . .	233	— ; sa précipitation en solution ammoniacale . . . . .	181
— ; dosage de l'urée, par M. Rochereau . . . . .	303	— ; son dosage rapide, par M. Hassreidler . . . . .	182 et 269
— ; recherche du sucre, par M. Mecker . . . . .	439	— ; recherche de petites quantités de zinc dans le vin, par M. Straub . . . . .	272
<b>Vanadium</b> ; sa présence dans le sang des Ascidies, par M. Henze . . . . .	147	— ; essai de la poudre de zinc, par M. Lharwood . . . . .	346
— ; son dosage et sa séparation d'avec le chrome dans les aciers, par M. Cain . . . . .	223	— ; son dosage sous forme d'oxalate, par M. Ward . . . . .	350
<b>Véronal</b> ; sa recherche toxicologique, par M. Heiduschka . . . . .	148	— ; sa recherche quantitative, par M. Werner . . . . .	391
<b>Viandes</b> (décret concernant l'application de la loi sur les fraudes aux) . . . . .	311	— ; sa séparation d'avec le nickel dans les alliages, par M. Duclos . . . . .	418
<b>Vins</b> : étude des vins blancs d'Andalousie, par M. Blarez . . . . .	41	<b>Zinc (oxyde de)</b> ; dosage de ses impuretés ; procédé d'examen rapide des peintures à base d'oxyde de zinc, par M. Kohn-Abrést . . . . .	249
— ; substitution des capsules de quartz aux capsules de platine pour leur analyse, par M. Arragon . . . . .	72	<b>Zirconium</b> ; sa séparation d'avec le fer et l'aluminium, par MM. Wunder et Jeanne-ret . . . . .	402
— ; l'acide sulfureux dans les vins blancs, par M. Mestre . . . . .	88 et 141		
— ; dosage du tannin, par M. Malvezin . . . . .	130		
— ; dosage de l'acide sulfureux, par M. Monimart . . . . .	470		

# TABLE DES AUTEURS

	Pages		Pages
ACHERT. Inversion du saccharose par le miel d'abeilles . . . . .	274	che de l'arsenic et du plomb dans les vins et lies des vignes traitées à l'arséniate de plomb . . . . .	287
ADAMS et JOHNSTON. Dosage de l'acide sulfurique . . . . .	455	BATAILLE. Essai de l'alcool camphré . . . . .	453
AGULHON. Recherche colorimétrique de l'alcool en présence de l'acétone; réactions colorées de certains groupements organiques en présence d'acides minéraux et de bichromate de potassium . . . . .	50	BAUR et POLENSKE. Dosage de l'amidon en présence du glycogène dans le saucisson . . . . .	234
ALVAREZ et WENGER. Réduction du permanganate de potassium par le courant alternatif . . . . .	202	BECKE. Contrôle chimique du travail de la laine . . . . .	440
AMANN. Recherche microchimique de la cellulose digestible dans les fèces . . . . .	74	BEIS. Dosage de la glycérine dans les vins . . . . .	373
ANDOUARD et BUSSARD. Falsification du poivre par l'ersévillier . . . . .	21	BENOIT. Sensibilité de la réaction de Kastle-Mayer pour la recherche du sang . . . . .	219
ARCHIBALD et SAMECE. Dosage de l'humidité dans les charbons . . . . .	354	BERTRAND (G.) et MÈDIGRECEANU. Le manganèse normal du sang . . . . .	343
ARNOLD. Détermination du poids moléculaire de petites quantités d'acides gras . . . . .	308	— . Présence et répartition du manganèse dans les organes des animaux . . . . .	344
— . Analyse des alliages de platine . . . . .	347	BLATEL. Analyse commerciale du spath-fluor . . . . .	353
ARRAGON. Substitution des capsules de quartz aux capsules de platine pour l'analyse des vins . . . . .	72	BIERNATH. Recherche de l'acide benzoïque dans les aliments . . . . .	275
ASTRE. Dosage de l'antipyrine . . . . .	454	BILLON-DAGUERRE. Fusion du quartz pur . . . . .	213
ASTRUC et JADIN. Appareil pour la recherche de l'arsenic par la méthode de Marsh . . . . .	370	BLANC (G.). Comparaison des méthodes de Trommsdorff et de Griess pour le dosage des nitrites dans les eaux . . . . .	216
— . Présence de l'arsenic dans quelques aliments . . . . .	419	BLANC (M.). Tableau pour la recherche des sucres et de leurs dérivés dans l'urine . . . . .	168
— . Le manganèse dans le règne végétal . . . . .	450	BLAREZ. Etude des vins blancs d'Andalousie . . . . .	41
AUSTIN et KEANE. Analyse du lithopone . . . . .	430	BLOUNT. Analyse du ciment . . . . .	458
AUTENRIETH. Nouveau colorimètre . . . . .	461	BOCKERMANN. Dosage du savon dans les graisses consistantes . . . . .	232
BACH. Dosage des phénols dans les eaux résiduaires . . . . .	412	BOLIS. Dosage du cuivre dans le sulfate de cuivre . . . . .	190
BALLARD. Scammonées . . . . .	235	BOURDET. Essai du chloral . . . . .	49
BARAGIOLA et GODET. Etat des combinaisons de l'acide sulfurique dans les vins . . . . .	272	BOURDIER. Caractères de la résine brune de scammonée et recherche de ses falsifications . . . . .	265
BARDT. Méthode simplifiée pour l'analyse de l'iodure de cuivre . . . . .	67	BOURION. Séparation du fer et du titane . . . . .	281
BARILLE. Attaque lente de l'aluminium, par les eaux gazeifiées . . . . .	451	BOURNONVILLE (de). Action de l'iodure de potassium sur le cyanure de mercure . . . . .	267
BARTHE et CARLES. Recher-		— . Dosage de l'aldéhyde formique dans le formol . . . . .	463
		BOWSER. Réactif sensible du potassium . . . . .	145
		BRESSANIN. Recherche, do-	

Pages		Pages
	sage et séparation de l'arsenic et de l'antimoine . . .	
81	COLLE et CHWALA. Dosage du bioxyde de plomb . . .	269
	— Recherche et dosage de l'arsenic dans les composés organiques . . .	
124	COLLINS. Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine; applications aux recherches toxicologiques . . .	385
	BRIOUX. Dosage de l'essence de moutarde dans les tourteaux de crucifères et dans la farine de moutarde . . .	3
	COLLO. Recherche des chlorures dans le pyramidon . . .	29
	CORMIMBŒUF. Dosage de l'acide glycyrrhizique dans les glycyrrhizates d'ammoniaque du commerce . . .	47
243	— Analyse de l'arséniate de soude destiné aux emplois viticoles . . .	161
	BUSSARD et ANDOUARD. Falsification du poivre par l'orsevillier . . .	21
	— Recherche des chlorures en présence des sulfocyanures . . .	329
	BUTTLAR. Analyse des chlorates . . .	225
	CORVAZIER. Analyse des mélanges sulfo-nitriques par la méthode des conductibilités électriques . . .	253
	BUZMANN. Teneur en manganèse de la digitale . . .	108
	COSTES. Dosage de la caféine	246
	CAIN. Dosage du chrome et sa séparation d'avec le vanadium dans les aciers . . .	223
	CRAC. Emploi du réactif de Kobert pour la recherche de l'acide salicylique . . .	152
	CAMILLA ET PERTUSI. Recherche et dosage de la saccharine . . .	114
	CROUZEL. Recherche des pigments biliaires dans l'urine . . .	58
	— Nouveau réactif pour l'essai de la bouillie bordelaise . . .	409
	CARBONESCHI. Essai des ichthyols du commerce . . .	153
	CROCHETELLE et MILON. Analyse des jus de fruits . . .	178
	CARLES. Nouvelle méthode d'essai de l'opium . . .	171
	— Le manganèse normal . . .	411
	— Le déverdissement des vins . . .	447
	CARLES et BARTHE. Recherche de l'arsenic et du plomb dans les vins et lies des vignes traitées à l'arséniate de plomb . . .	287
	CARTMANN. Valeur de l'essai de la perle de borax pour la recherche du nickel et du cobalt . . .	144
	CARNEY. Nouveau réactif très sensible pour la recherche de l'ozone, de l'or, de l'ammomniac et du manganèse . . .	353
	DAGE. Emploi de l'ultra-microscope en œnologie . . .	378
	CARON. Dosage des nitrates dans l'urine . . .	9
	— Dosage de l'acide urique par une liqueur titrée d'iode . . .	123
	DAY et SOSMAN. Points de fusion de quelques métaux . . .	146
	CARRON. Dosage de la chaux en présence de la magnésie . . .	127
	— Analyse d'un ferro-nickel contenant du zinc, de l'aluminium et du manganèse . . .	205
	DEDE. Dosage du nickel et du cobalt . . .	224
	CASOLASI. Réaction colorée des hyposulfites . . .	428
	DELFOUR. Recherche du white spirit dans l'essence de térébenthine . . .	136
	— Essai rapide de l'essence de térébenthine au moyen du téremètre . . .	423
	CELICHOVSKI, MITSCHERLICH et FISCHER. Réaction quantitative de petites quantités de potassium . . .	190
	DELPHIN. Falsification de l'essence de lavande par l'éther phtalique . . .	309
	CHAPMAN et SIEHOLD. Identification et séparation de certains colorants . . .	432
	DENIGÈS. Caractérisation de l'acide salicylique au moyen du méthylglyoxal . . .	19
	— Recherche microchimique du phosphore applicable à la médecine légale . . .	180
	— Dosage du lactose dans le lait de femme . . .	219
	CHAUVIN. Action de l'eau oxygénée sur les eaux-de-vie . . .	258
	DENHAM. Sur l'obtention de l'iodure cuivrique . . .	68
	CHWALA et COLLE. Dosage du bioxyde de plomb . . .	269
	DIEFENTHALER et MULLER. Dosage volumétrique de l'acide vanadique . . .	266
	CLERICI. Séparation mécanique des minerais . . .	103
	DIENERT. Application des	

Pages	Pages		
méthodes de volumétrie physico-chimique à l'analyse de l'eau . . . . .	407	FULLER. Dosage du camphre dans l'alcool camphré par l'hydroxylamine . . . . .	233
DIENERT ET GUILLERD. Application des méthodes de volumétrie physico chimique à l'analyse de l'eau . . . . .	366	GAZE. Dosage de la cantharidine . . . . .	73
DIETRICH. Titrage du protoxyde de fer dans les silicates . . . . .	34	GERCKE et PATZUKOFF. Dosage rapide du carbone dans le ferro-chrome. . . . .	349
DINSLAGE. Analyse du nitrate de Norvège et des composés azotés calciques synthétiques. . . . .	407	GLAESGEN. Recherche de petites quantités d'albumine dans l'urine. . . . .	138
DOMERGUE. Titrage de la farine de moutarde . . . . .	131	GLATZEL. Orthosulfatoarséniate de potassium et de baryum. . . . .	106
DOTT. Sulfate de strychnine . . . . .	272	GLUCKSMANN. Réaction d'identité de l'extrait d'écorce de racine de grenadier . . . . .	152
DRAWE. Dosage du fluor. . . . .	457	— . Réaction d'identité du pyrogallol . . . . .	441
DUCLOS. Dosage du nickel; sa séparation d'avec le zinc dans les alliages . . . . .	418	GODET et BARAGIOLA. Etat des combinaisons de l'acide sulfurique dans les vins . . . . .	272
DUPONT et LABAUNE. Dosage du géraniol dans l'essence de citronnelle . . . . .	210	GOLBLUM. Dosage de l'acide perchlorique dans certains perchlorates. . . . .	69
DUYCK. Recherche des falsifications du beurre de cacao . . . . .	405	GOLUBINZEFF. Dosage rapide de l'oxyde de fer dans le ciment . . . . .	190
— . Dosage des nitrites dans les eaux . . . . .	445	GOOCH et FEISER. Dosage électrolytique de l'argent . . . . .	102
EDELSTEIN et OSONKA. Teneur du lait en fer. . . . .	235	GORIS et WIRTH. Dosage de l'iode dans le sirop iodotannique. . . . .	384
EKEKRANTZ et PALME. Dosage de la chaux dans l'eau de chaux . . . . .	225	GOTTFRIED. Teneur du miel en manganèse . . . . .	154
ELVOVE. Titrage de la formaldéhyde . . . . .	72	GOUIRAND. Recherche de la glycyrrhizine dans les pastilles et pâtes de réglisse. . . . .	291
ESCARD. Nouveau densivolumètre pour la détermination des densités des solides . . . . .	368	GRELOT. Pois verts colorés artificiellement . . . . .	158
ESSNER. Caractères d'une résine (copal demi-dur) fossile de Guyane . . . . .	166	GRIMBERT et MOREL. Détermination de l'acidité urinaire . . . . .	139
EVANS. Le métrogas, appareil pour le dosage de l'azote dans le gaz d'éclairage . . . . .	399	GROSS et SHERMAN. Réaction de l'acide salicylique. . . . .	108
FAIRCHILD. Dosage électrolytique du plomb. . . . .	183	GUÉRIN. Présence de l'acétone et de l'aldéhyde formique dans certains échantillons d'éther officinal . . . . .	137
FEISER et GOOCH. Dosage électrolytique de l'argent . . . . .	102	GUILLERD et DIENERT. Application des méthodes de volumétrie physico-chimique à l'analyse de l'eau . . . . .	366
FERNAU. Essai du carbonate de créosote . . . . .	153	HANUS et KALLAUNER. Action de l'eau oxygénée et du peroxyde de sodium sur les sels de bismuth . . . . .	69
FIECHTER. Dosage de la potasse à l'état de chloroplatinate . . . . .	68	HASLAM. Recherche de petites quantités de bicarbonates en présence de carbonates . . . . .	398
FISCHER, MITSCHERLICH et CELICHOWSKI. Réaction quantitative de petites quantités de potassium. . . . .	190	HASSEIDTER. Dosage rapide du zinc. . . . . 182 et	269
FISCHER et WEISE. Dosage électrolytique du molybdène . . . . .	392	HATTENSAUR. Dosage de l'arsenic dans les pyrites . . . . .	23
FORTINI. Dosage calorimétrique de la magnésie dans le carbonate de magnésie . . . . .	351	HAYCOCK. Essai chimique des semences de strophantus . . . . .	110
FOUCHET. Dosage de l'acide formique. . . . .	206	HECZKO. Dosage du soufre dans les pyrites . . . . .	226
FRENCH. Canadium, nouvel élément . . . . .	439		

Pages		Pages
	HEIDE et SCHWENK. Etude critique sur la détermination directe de l'extrait sec dans les vins . . . . .	439
	HEIDUSCHKA. Recherche toxicologique du véronal. . . . .	148
	HENZE. Présence du vanadium dans le sang des Ascidiés . . . . .	147
	HERMANN. Dosage de l'aldéhyde formique . . . . .	33
	HETPER. Influence de la solution de permanganate de potassium sur les matières organiques . . . . .	435
	HILL et ZING. Dosage volumétrique du baryum . . . . .	99
	HOLDE et MARCUSSON. Dosage des acides gras libres dans les graisses en présence des savons . . . . .	231
	HOLMGREN. Recherche des iodures dans l'urine . . . . .	233
	HUIZINGA. Dosage de l'azote nitreux et nitrique dans les eaux de drainage et de pluie . . . . .	191
	ISBEKOW et PLANTIKOW. Le bromure d'aluminium comme dissolvant . . . . .	192
	IWANOW. Dosage du cuivre dans les pyrites et les résidus . . . . .	302
	JADIN et ASTRUC. Appareil pour la recherche de l'arsenic par la méthode de Marsh . . . . .	370
	— Présence de l'arsenic dans quelques aliments . . . . .	419
	— Le manganèse dans le règne végétal . . . . .	450
	JAMES et SMITH. Nouvelle méthode pour la séparation du thorium . . . . .	426
	JAMIESON. Dosage volumétrique du mercure . . . . .	245
	— Dosage volumétrique de l'hydrazine . . . . .	351
	JANKOWITSCH. Identification du sesquioxyde de chrome insoluble dans les acides . . . . .	391
	JANNASCH. Destruction des matières organiques par l'acide azotique et l'eau oxygénée . . . . .	355
	JAVILLIER. Combinaisons de l'acide silico tungstique avec l'antipyrine et le pyramidon . . . . .	214
	JEANNERET et WUNDER. Séparation du zirconium, du fer et de l'aluminium; analyse des ferro-zircones . . . . .	102
	— Action de l'acide phosphorique sirupeux sur certains alliages obtenus au four électrique . . . . .	135
	JOHNSTON et ADAMS. Dosage de l'acide sulfurique . . . . .	455
	KAFKU. Réaction sensible du tungstène et du molybdène . . . . .	426
	KALLAU. Poids spécifique de l'alcool absolu . . . . .	149
	— Poids spécifique de la glycérine . . . . .	193
	KALLAUNER et HANUS. Action de l'eau oxygénée et du peroxyde de sodium sur les sels de bismuth . . . . .	69
	KEANE et AUSTIN. Analyse du lithopone . . . . .	430
	KENDALL. Dosage du cuivre par la méthode iodométrique . . . . .	428
	KLAPPROTH. Analyse de l'acide lactique . . . . .	113
	KILMER. Essai du coton hydrophile . . . . .	193
	KLASON. Dosage du sélénium dans le soufre et la pyrite . . . . .	106
	KLASON et MELLQUIST. Dosage du sélénium dans le soufre et la pyrite . . . . .	185
	KLAUSNER. Procédé pour colorer les préparations de <i>spirochetes pallida</i> . . . . .	193
	KLINKERFRASS. Méthode simplifiée pour l'ajustage des liqueurs acides titrées . . . . .	191
	KNEIP. Dosage de la cantharidine . . . . .	111
	KOHN-ABREST. Extraction et dosage des alcaloïdes dans les sirops et liquides sucrés . . . . .	85
	— Examen rapide des peintures à base d'oxyde de zinc . . . . .	249
	KOLB. Dosage volumétrique de l'acide chlorique . . . . .	268
	KONIG. Réaction de l'acide chromique . . . . .	271
	KOPENHAGUE. Marche systématique pour l'analyse des métaux blancs . . . . .	241
	KRETSCHMER. Analyse de la parabase (sulfure double du cuivre et d'antimoine) . . . . .	104
	KRIEGER. Dosage du fer en présence de l'alumine . . . . .	188
	KROLL et RUPP. Essai de l'hypophosphite de calcium . . . . .	225
	KURTENACKER. Analyse élémentaire . . . . .	30
	LABAT. Caractérisation de petites quantités de brome à l'état de bromure alcalin ou alcalino-terreux . . . . .	15
	— Recherche de la narcotine dans le chlorhydrate de morphine . . . . .	420
	LABAUNE et DUPONT. Dosage du géraniol dans l'essence de citronnelle . . . . .	210
	LABBÉ. Réaction nouvelle de l'eau oxygénée . . . . .	108

Pages	Pages		
LAWAL. Titrage des extraits fluides . . . . .	151	MAYER. Détermination de la valeur du graphite. . . . .	150
— . Huile de thé . . . . .	278	MECKER. Recherche du sucre dans l'urine. . . . .	439
— . Huile de vers à soie. . . . .	309	MEDIGRECEANU et G. BERTRAND. Le manganèse normal du sang. . . . .	343
LEDENT. Recherche du mouillage du lait. . . . .	34	— . Présence et répartition du manganèse dans les organes des animaux . . . . .	344
LEHMANN et MUELLER. Salicylate double de sodium et de caféine . . . . .	148	MÉLIKOFF. Séparation des phosphomolybdates d'avec les silicomolybdates . . . . .	133
LEMAIRE. Réaction de Russo pour le diagnostic de la fièvre typhoïde . . . . .	221	MELLQUIST et KLASON. Dosage du sélénium dans le soufre et la pyrite. . . . .	185
LENZ. Essence servant à falsifier l'essence de santal. . . . .	277	MENEGHINI. Recherche et dosage du chrome . . . . .	349
LENZ et RICHTER. Recherche des acides pectorique, percarbonique, etc. . . . .	24	MESTRE. L'acide sulfureux dans les vins blancs . . . . .	88 et 141
LEPERRE. Recherche du mouillage du lait par la constante de Cornalba . . . . .	153	MEYER. Recherche et dosage du thorium à l'aide de l'acide iodique . . . . .	64
LEUCHTER. Modification à la réaction du cobalt pour la recherche de traces d'eau oxygénée . . . . .	191	MIDHAT et WENGER. Réduction du bichromate de potassium en solution par le courant alternatif . . . . .	321
LEYS. Méthode d'analyse des cires; dosage des hydrocarbures étrangers . . . . .	334	MILLIÈRE. Essai des préparations de kola . . . . .	264
LHARWOOD. Essai de la poudre de zinc . . . . .	346	MILLIAU. Recherche du sulfure de carbone dans les huiles . . . . .	1
LINDGREEN et PARR. Dosage du nickel dans les alliages . . . . .	189	MILON et CROCHETELLE. Analyse du jus de fruits . . . . .	178
LOCHTE. Recherche de l'oxyde de carbone dans le sang. . . . .	147	MINIOT. Bain-marie à niveau constant . . . . .	54
LOUCHEUX. Recherche des saponines dans les produits vendus pour faire mousser les boissons . . . . .	422	MITLACHER. Falsification des feuilles de belladone par les feuilles d'ailante . . . . .	110
LÖCKER et NEUBAUER. Dosage de l'acide phosphorique . . . . .	183	MITSCHERLICH, CEICHOWSKI et FISCHER. Réaction quantitative de petites quantités de potassium. . . . .	190
LUTTHOFF et TILLMANS. Recherche et dosage des nitrates et des nitrites dans l'eau . . . . .	70	MOLDENHAUER. Dosage de la silice dans les minerais de fer. . . . .	107
LYLLE (DE). Procédé pour différencier les infusions de thé de celles de maté . . . . .	84	MONIMART. Dosage de l'acide sulfureux dans les vins blancs . . . . .	170
MAGNIN. Destruction des matières organiques par le brome dans les analyses toxicologiques . . . . .	138	MONTHULÉ. Dosage des halogènes dans les combinaisons organiques . . . . .	133
MALFATTI. Préparation de la lessive alcoolique de potasse . . . . .	150	MORÉL et GRIMBERT. Détermination de l'acidité urinaire . . . . .	139
MALVEZIN. Dosage du tannin dans les vins . . . . .	130	MOSSLER. Essai de l'acide valérianique . . . . .	149
MARCELLET. Cause d'erreur dans la recherche des taches de sperme . . . . .	60	MOULIN. Réactions du pyramidon . . . . .	53
MARCUSSON et HOLDE. Dosage des acides gras libres dans les graisses en présence des savons . . . . .	231	MUELLER et LEHMANN. Salicylate double de potassium et de caféine . . . . .	118
MARION. Recherche des falsifications du beurre . . . . .	256	MULLER et DIFFENTHALER. Dosage volumétrique de l'acide vanadique. . . . .	266
MASLOW. Recherche des pigments biliaires dans l'urine . . . . .	194		

Pages	Pages
MULLER et WEGELIN. Dosage volumétrique du fer . . . . .	22
MULSAN. Recherche du sang par le reactif de Meyer et l'albuminate de manganèse.	60
NEUBAUER et LÜCKER. Dosage de l'acide phosphorique . . . . .	183
NEVILLE. Mucilage de la graine de lin . . . . .	151
NEY. Dosage de l'arsenic . . . . .	193
NICLOUX. Préparation de l'acide iodique pour le dosage de l'oxyde de carbone . . . . .	284
NITCHE. Dosage du soufre dans les résidus de blende . . . . .	226
NOLL. Titrage des carbonates et des bicarbonates ; dosage de l'acide carbonique libre dans l'eau . . . . .	270
NORTH. Essai de la racine de jalap . . . . .	152
— . Essai de l'huile camphrée . . . . .	155
OTTO. Dosage de l'acide oxalique dans les aiguilles de conifères . . . . .	192
PALME et EKEKRANTZ. Dosage de la chaux dans l'eau de chaux . . . . .	225
PARR et LINDGREEN. Dosage du nickel dans les alliages . . . . .	189
PATZUKOFF et GERCKE. Dosage rapide du carbone dans le ferro-chrome . . . . .	349
PEDERSEN. Analyse des matières contenant du cuivre, du nickel et du cobalt . . . . .	222
PERTUSI et CAMILLA. Recherche et dosage de la saccharine . . . . .	114
PETROFF et TANATAR. Recherche qualitative du thallium . . . . .	390
PHILIPPE. Recherche de l'acide benzoïque dans le lait . . . . .	276
PHILIPPE et SCHAFFER. Matières azotées du vin . . . . .	230
PLATO. Séparation quantitative de l'étain et de l'antimoine . . . . .	97
POHL. Recherche de l'atropine dans les collyres . . . . .	110
POLENSKE et BAUR. Dosage de l'amidon en présence du glycogène dans le sacchison . . . . .	234
POSTMA et SCHMITZ. Combinaisons de l'ammoniaque avec l'eau . . . . .	192
PLANTIKOW et ISBEKOW. Le bromure d'aluminium comme dissolvant . . . . .	192
PRICE. Recherche et séparation des colorants autorisés dans les substances alimentaires aux Etats-Unis . . . . .	228
PROUZERGUE. Détermination du point de fusion des matières grasses . . . . .	56
RAIKOW et TISCHKOW. Dosage du manganèse . . . . .	100
RAMMSTEDT. Dosage du beurre dans le lait . . . . .	274
RAQUET. Dosage de l'allylénevol dans la farine de moutarde . . . . .	174
REICHARD. Réactions colorées de l'acide lactique . . . . .	272
REISS. Recherches phytochimiques de la petite centaurée . . . . .	154
REMY. Essai iodométrique de l'acide benzoïque . . . . .	235
RERCKLEBEN et SCHEIBER. Sur l'hydrogène arsénié solide . . . . .	24
RKVIS. Recherche de l'acide benzoïque dans le lait . . . . .	437
RICHTER et LENZ. Recherche des acides perborique, percarbonique, etc. . . . .	24
RICKMANN. Essai de l'émail contenant de l'antimoine . . . . .	348
RIESENFELD. Concentration des acides ; règle mnémorique . . . . .	23
ROBIN. Recherche des falsifications du beurre . . . . .	254 et 330
ROCHEREAU. Nouveau gazomètre universel . . . . .	303
ROCQUES. Analyse des eaux-de-vie dans le cas particulier où l'on ne dispose que d'échantillons de volume très réduit . . . . .	86
— . Conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse . . . . .	413
ROMJN. Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide nitrique . . . . .	27
RUPP et KROLL. Essai de l'hyppophosphite de calcium . . . . .	225
SACHER. Dispositif simple pour la lecture des burettes . . . . .	72
— . Dosage volumétrique du peroxyde de plomb . . . . .	146
SAINTE-WARUNTS. Dosage des halogènes dans les composés organiques . . . . .	273
SALWAY. Titrage des alcaloides de la fève de Calabar . . . . .	149
SAMENCE et ARCHIBALD. Dosage de l'humidité dans les charbons . . . . .	354
SANCHEZ. Séparation du fer et du manganèse . . . . .	59
SARVONAT. Dosage simultané du chlore, du brome et de l'iode . . . . .	381
SCHAFFER et PHILIPPE. Matières azotées du vin . . . . .	230
SCHAPIRA et WUNDER. Fusion de quelques terres ra-	

Pages	Page
res avec les carbonates alcalins. Séparation du tungstène d'avec le fer, le glucinium et l'aluminium . . . . .	323
SCHILLING. Présence et dosage du nickel dans le ferrovandium . . . . .	234
SCHIRM. Précipitation du fer par l'hydrate d'hydrazine . . . . .	108
SCHLEIBER et RERCKLEBEN. Sur l'hydrogène arsénic solide . . . . .	24
SCHMITZ et POSTMA. Combinaisons de l'ammoniaque avec l'eau . . . . .	192
SCHREIBER et TABER. Dosage de l'étain dans les conserves alimentaires. . . . .	27
SCHRËTER. Dosage de l'urotropine dans l'urine . . . . .	233
SCHWENK et HEIDE. Etude critique de la détermination directe de l'extrait sec dans les vins . . . . .	439
SERGER. Dosage colorimétrique du cuivre dans les conserves. . . . .	273
SEYDEL et WICHERS. Sur l'exactitude des dosages de nitrates . . . . .	69
SHERMAN et GROSS. Réaction de l'acide salicylique. . . . .	108
SIEBOLD et CHAPMAN. Identification et séparation de certains colorants. . . . .	432
SIEMSEN. Dosage des sels d'urane . . . . .	105
SIMMONDS. Dosage de petites quantités d'alcool méthylique . . . . .	436
SIMONOT. Dosage de l'albumine urinaire . . . . .	61
SLAWIK. La diméthylglyoxime, réactif très sensible des sels ferreux. . . . .	222
— . Dosage du manganèse dans le ferro-tungstène . . . . .	307
STONIEWSKI. Dosage du phosphore dans le lait. . . . .	109
SMITH et JAMES. Nouvelle méthode pour la séparation du thorium . . . . .	426
SOSMAN et DAY. Points de fusion de quelques métaux. . . . .	146
SPLITTGERBER et TILLMANN. Recherche et dosage des nitrates dans le lait. . . . .	438
STARCK. Dosage du fluor . . . . .	271
STARCK et THORIN. Dosage du fluor à l'état de fluorure de calcium . . . . .	223
STOÏCOFF et WUNDER. Détermination volumétrique du fer dans les ferro-alliages . . . . .	361
STOKES. Nouvel antiseptique pour le lait . . . . .	399
STRAUB. Recherche de petites quantités de zinc dans le vin. . . . .	272
STRUNK. Essai des rhums. . . . .	308
TABER et SCHREIBER. Dosage de l'étain dans les conserves alimentaires . . . . .	27
TANATAR et PETROFF. Recherche qualitative du thallium . . . . .	390
TARBOURIECH. Dosage du bichromate de potassium dans le lait. . . . .	421
THORIN et STARCK. Dosage du fluor à l'état de fluorure de calcium . . . . .	223
THURINGER et WUNDER. Séparation du nickel et du palladium par la diméthylglyoxime. . . . .	201
— . Action de la diméthylglyoxime sur le platine . . . . .	328
TILLMANS et LUTTHOFF. Recherche et dosage des nitrates et des nitrites dans l'eau. . . . .	70
TISCHKOW et RAIKOW. Dosage du manganèse . . . . .	100
TILLMANN et SPLITTGERBER. Recherche et dosage des nitrates dans le lait . . . . .	438
TORTELLI. Caractérisation de la pureté de l'essence de térébenthine au moyen du thermotérébenthomètre . . . . .	381
TRAPP. Nouvelle méthode d'analyse chimique sans l'emploi d'hydrogène sulfuré. . . . .	433
TRAUTMANN. Dosage du tungstène dans la wolframite en présence du molybdène . . . . .	65
— . Analyse du ferro-urane . . . . .	101
TRAUTMANN et WEISS. Analyse du ferro-zircone . . . . .	188
TREADWELL. Titrage du cyanure de potassium en présence du ferro-cyanure . . . . .	148
TREUKNEV. Dosage de l'or, de l'argent et du platine. . . . .	221
TURQUAND D'AUZAY et BRUNO. Dosage des sulfates dans les vins par la volumétrie physico-chimique. . . . .	243
TUTIN. Composition chimique de l'aënanthe safranée . . . . .	150
VAMVAKAS. Les limites des beurres de la Tripolitaine, de la Cyrénaïque et de la Crète . . . . .	332
VAN DEN HORN VAN DEN BOS. Séparation quantitative du baryum, du strontium et du calcium . . . . .	21
VAN DER HAAR. Dosage de l'hydrastine dans l'extrait d'hydrastis . . . . .	234
VANDELDE. Dispositif pour	

Pages		Pages
	les analyses bactériologiques des eaux à la source. . . . .	163
	VAUBEL. Nouveau réactif de l'acide nitreux. . . . .	400
	VOICIECHOWSKI. Dosage électrolytique du plomb dans les alliages. . . . .	350
	VOIGT. Dosage rapide du zinc. 62, 182 et . . . . .	269
	VOISENET. Recherche de l'alcool méthylique dans la teinture d'iode. . . . .	214
	VOZARIK. Procédé de calcination des matières alimentaires en vue du dosage du phosphore. . . . .	307
	WARD. Dosage du plomb, du zinc et du nickel sous forme d'oxalates. . . . .	350
	WARUNIS. Attaque de la chromite. . . . .	390
	WASTON. Dosage de très petites quantités de chlore et de brome dans l'iode commercial. . . . .	355
	WEGELIN et MULLER. Dosage volumétrique du fer. . . . .	22
	WEISE et FISCHER. Dosage électrolytique du molybdène. . . . .	392
	WENGER et ALVAREZ. Réduction du permanganate de potassium par le courant alternatif. . . . .	202
	WENGER et MIDHAT. Réduction du bichromate de potassium en solution par le courant alternatif. . . . .	321
	WENGER et WUNDER. Séparation du glucinium d'avec l'aluminium. . . . .	363
	WEISS ET TRAUTMANN. Analyse du ferro-zircone. . . . .	488
	WERNER. Recherche qualitative du zinc. . . . .	391
	WIEHERS ET SEYDEL. Sur l'exactitude des dosages de nitrates. . . . .	69
	WIELAND. Sur la combustion de l'oxyde de carbone. . . . .	355
	WIRCHOW. Dosage de la lécitine. . . . .	409
	WIRTH et GORIS. Dosage de l'iode dans le sirop iodotaninque. . . . .	384
	WUNDER et JEANNERET. Séparation du zirconium, du fer et de l'aluminium; analyse des ferro-zircones. . . . .	102
	— Action de l'acide phosphorique sirupeux sur certains alliages obtenus au four électrique. . . . .	135
	WUNDER et SCHAPIRA. Fusion de quelques terres rares avec les carbonates alcalins; séparation du tungstène d'avec le fer, le glucinium et l'aluminium. . . . .	323
	WUNDER et STOICOFF. Détermination volumétrique du fer dans les ferro-alliages. . . . .	361
	WUNDER et THURINGER. Séparation du nickel et du palladium par la diméthylglyoxime. . . . .	201
	— Action de la diméthylglyoxime sur le platine. . . . .	328
	WUNDER et WENGER. Séparation du glucinium d'avec l'aluminium. . . . .	363
	ZENGHELIS. Réaction très sensible de l'hydrogène. . . . .	146
	ZEREWITINOFF. Dosage de l'eau au moyen de composés organiques magnésiens. . . . .	31
	ZINBERG. Dosage du cuivre dans l'acier. . . . .	268
	ZINC et HILL. Dosage volumétrique du baryum. . . . .	99