

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

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

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

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

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

COLLABORATEURS :

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

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

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

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

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

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

DIX-NEUVIÈME ANNÉE — TOME DIX-NEUVIÈME

PARIS

20, BOULEVARD RICHARD-LENOIR, 20

1914

ERRATA

Dans le titre de l'article : *Dosage de l'azote dans les nitrates et les nitrocelluloses*, qui a paru dans le n° d'avril dernier, p. 129, lire : *P. Lorientte*, au lieu de : *H. Lorientte*.

Dans le même article, p. 131, le renvoi (3) doit être placé à la dernière ligne de la page, après la phrase : *une opération de ce genre devient très risquée*, au lieu d'être placé après la phrase ; *si l'on prend les précautions indiquées ci-dessus*.

Dans le même article, p. 134, supprimer le signe — qui précède chacun des nombres placés dans la colonne $v' - v$, qui se trouve dans le milieu du tableau.

Dans le même article et dans le même tableau de la page 134, dans la colonne intitulée : volume théorique v' d' AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.), lire pour le premier nombre de la colonne : 146cc.9, au lieu de 116cc.9.

Dans l'article de M. Toninelli, p. 169, ligne 12, lire : « est dissous dans 100cc. » au lieu de ; « est dissous dans 200cc. ».

Dans l'article de M. Mollicx, p. 217, ligne 21, lire : 29 gr.70 » au lieu de : « 20 gr. 70 ».

TRAVAUX ORIGINAUX

Action du citrate d'ammonium sur les phosphates mono-, bi- et tricalcique,

Par MM. T. WARYNSKI et J. LANGRI.

Nous avons étudié la solubilité des phosphates mono, bi et tricalcique dans des solutions de citrate d'ammonium dans le but d'élucider un problème analytique qui a déjà donné lieu à de nombreuses controverses et qui concerne la détermination des teneurs de certains engrais phosphatés en *phosphate soluble*, *phosphate rétrogradé* et *phosphate insoluble*.

La méthode courante de séparation de ces trois phosphates suppose, d'une part, l'insolubilité dans le citrate d'ammonium du phosphate tricalcique et, d'autre part, l'insolubilité dans l'eau des phosphates bi et tricalcique. *A priori*, on pouvait prévoir que cette insolubilité ne serait que relative, et c'est d'ailleurs ce qui a été constaté. Cependant, la séparation doit présenter des conditions *optima* pour lesquelles les divergences entre les solubilités sont *maxima*; c'est dans ces conditions qu'on devrait théoriquement se placer pour obtenir les résultats les plus exacts. Sans doute, le problème qui se présente dans la pratique est beaucoup plus complexe, car les substances analysées contiennent diverses impuretés qui exercent une influence sur la solubilisation des phosphates en question. Nous ne prétendons pas avoir résolu complètement le problème, mais seulement avoir élucidé des points intéressants.

Dans les expériences exposées ci-dessous, nous avons fait l'étude de la solubilité des trois phosphates calciques, indépendamment les uns des autres, mais dans les mêmes conditions. Nos essais n'ont donc pas porté sur des mélanges analogues à ceux que présente la pratique.

Méthode expérimentale. — Le phosphate de calcium en poudre a été introduit dans des flacons de verre cylindriques, contenant le dissolvant à étudier (eau ou citrate). A ces flacons, fermés par des bouchons de liège, étaient adaptés des réfrigérants

JANVIER 1914.

ascendants. Le sel calcique était toujours en excès. Les flacons étaient placés dans une grande cuve cylindrique en cuivre contenant de l'eau. Un thermostat assurait la constance de la température du bain ; un agitateur à hélice, mû par un moteur électrique, réalisait l'homogénéité thermique. Le même moteur actionnait des agitateurs dans les flacons de verre. Pour les prises d'essai, on siphonnait à travers un filtre-tampon, sans interrompre la marche de l'appareil.

On a analysé les prises d'essai par voie volumétrique (acétate d'urane, méthode du toucheau). La solution d'acétate d'urane était titrée par équivalence avec une solution titrée de PO_4HNa^2 et une solution titrée de $(\text{PO}_4)^2\text{Ca}^2$. Ces deux solutions avaient été titrées gravimétriquement de diverses manières (pesée directe ; calcination en $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}^2$; précipitation directe à l'état de $\text{PO}_4\text{MgAzH}^4$; calcination en $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}^2$ après précipitation préalable par la liqueur molybdique).

Phosphate monocalcique. — Nous avons utilisé du phosphate monocalcique purissime de Merck. On a vérifié la pureté du sel par voie gravimétrique. (Même remarque pour les trois phosphates).

A. — ACTION DE LA TEMPÉRATURE.

Durée de l'expérience : 8 heures. Solution de citrate à 15p.100.

Température	P_2O_5 solubilisé
10°	9,98
20°	10,24
30°	12,24
35°	10,68
60°	16,52
80°	16,30

Nota. — Les chiffres des colonnes « P_2O_5 solubilisé » représentent toujours le poids en grammes de P_2O_5 dans 1 000 gr. de liqueur analysée.

B. — ACTION DE LA CONCENTRATION DU CITRATE.

Durée : 8 heures. Température : 5°.

Concentration	P_2O_5 solubilisé
0 p.100 (eau pure)	2,34
0,5 »	9,30
1 »	12,55
10 »	12,24
15 »	10,08
Saturation	7,07

C. — ACTION DU TEMPS.

Température : 30°. Concentration du citrate : 15p.100.

Temps	P ² O ⁵ solubilisé
1 heure	12,34
2 »	12,06
3 »	12,42
4 »	12,50
5 »	12,22
6 »	12,34
7 »	12,22
8 »	12,34
9 »	12,28
10 »	12,28
11 »	12,28
12 »	12,28

Phosphate bicalcique.

A. — ACTION DE LA TEMPÉRATURE.

Durée : 8 heures. Concentration du citrate : 15p.100.

Température	P ² O ⁵ solubilisé
5°.	4,60
20°.	8,23
30°.	8,40
35°.	7,99
60°.	7,70
80°.	8,23

B. — ACTION DE LA CONCENTRATION DU CITRATE.

Durée : 8 heures. Température : 5°.

Concentration	P ² O ⁵ solubilisé
0 p.100 (eau pure).	0,224
1 »	0,897
2,5 »	1,71
5 »	2,63
10 »	4,73
15 »	4,62
20 »	4,49
25 »	7,92
40 »	8,10
Saturation.	8,01

C. — ACTION DU TEMPS.

Température : 30°. Concentration du citrate : 15p.100.

Temps	P ² O ⁵ solubilisé
1 heure	8,26
2 »	8,01
3 »	7,97
4 »	7,87
5 »	8,00
6 »	7,87
7 »	7,87
8 »	7,87
9 »	7,88
12 »	7,86

Phosphate tricalcique.

A. — ACTION DE LA TEMPÉRATURE.

Durée : 8 heures. Concentration du citrate : 15p.100.

Température	P ² O ⁵ solubilisé
5°	2,40
20°	5,58
30°	6,05
40°	7,49
60°	7,72
80°	7,59

B. — ACTION DE LA CONCENTRATION DU CITRATE.

Durée : 8 heures. Température : 5°.

Concentration	P ² O ⁵ solubilisé
0 p.100 (eau pure).	0,06
1 »	0,68
10 »	0,94
12,5 »	1,10
13,5 »	1,19
14 »	1,43
14,5 »	1,59
15 »	2,27
20 »	1,69
Saturation.	0,98

C. — ACTION DU TEMPS.

Température : 30°. Concentration du citrate : 15p.100.

Temps	P ² O ⁵ solubilisé
1 heure	5,40
2 »	5,90
3 »	5,90
4 »	5,95
5 »	6,00
6 »	6,20
7 »	6,05
8 »	6,12
9 »	6,01
10 »	6,15
11 »	6,26
12 »	6,30

Conclusions générales et remarques. — Si nous devons nous baser sur nos expériences :

1° Les trois phosphates de chaux ont une solubilité appréciable dans l'eau et dans le citrate d'ammonium. Ceci semblerait rendre *a priori* illusoire une détermination rigoureuse d'un mélange des trois phosphates par la méthode courante au citrate d'ammonium.

2° La solubilisation de ces trois sels par le citrate d'ammonium semble assez rapide, et l'équilibre paraît atteint au bout d'une heure d'action (à 30°). Cette conclusion ne peut strictement s'appliquer aux engrais, dans lesquels les phosphates sont enrobés dans des substances étrangères.

3° Dans l'eau froide, l'écart des solubilités des phosphates bi- et tricalcique dans le citrate d'ammonium est le plus grand. On aurait donc intérêt à opérer à froid pour la séparation de ces deux sels.

4° C'est pour les très fortes concentrations en citrate (saturation) que l'écart des solubilités des phosphates bi et tricalcique semble le plus grand.

En résumé, il résulterait de nos expériences que les conditions *optima* pour la séparation au citrate d'ammonium des phosphates dits *retrogradés* et des phosphates dits *insolubles* consisterait à opérer pendant une heure, à froid, avec une solution saturée de citrate d'ammonium.

Remarque. — La solubilité des phosphates mono et tricalciques dans le citrate en fonction de la concentration du citrate

semble passer par un maximum pour des concentrations voisines de 10 à 15 p. 100.

(Travail exécuté au Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève).

Analyse des bronzes, mallechorts et laitons,

PAR M. L. BERTIAUX,

Chef du laboratoire central des usines de la Compagnie française des métaux.

Éléments dosés : Cu. Pb. Sn. Fe. Ni + Co. Mn. Al. Zn. As. Sb.

Réactifs nécessaires :

Acide nitrique à 36° B^é.

Acide sulfureux (solution saturée à froid).

Acide sulfurique à 66° B^é.

Acide nitro-sulfurique (mélange à parties égales d'acide nitrique à 36° B^é et d'acide sulfurique à 66° B^é).

Acide chlorhydrique à 22° B^é.

Acide sulfhydrique (solution de H²S dans l'eau, préparée en faisant passer un courant de H²S dans l'eau distillée pendant 1/4 d'heure).

Acide citrique (solution à 10 p. 100).

Acide oxalique ordinaire cristallisé.

Acide chlorhydrique gazeux (voir *Analyse des métaux*, par A. HOLLARD et L. BERTIAUX, 2^e édition, p. 134, note 2).

Sulfate de magnésie (solution à 25 p. 100).

Sulfate d'ammoniaque (solution à 50 p. 100).

Ammoniaque à 22° (bien exempte de bases pyridiques).

Nitrate d'ammoniaque (solution à 50 p. 100).

Sulfure de sodium.

Nitrate de cuivre (100 cc. = 10 gr. de cuivre ; pour le préparer, dissoudre à froid 100 gr. de cuivre électrolytique pur, exempt de plomb et d'arsenic, dans 500 cc. d'acide nitrique à 36° B^é et étendre à 1 litre).

Perhydrol.

Eau oxygénée pure à 10 volumes.

Soude (solution à 18 p. 100 de soude à l'alcool).

Sulfocyanure de potassium (solution à 10 p. 100).

Sulfate ferrique (exempt de nitrates et de chlorures volatils).

Permanganate de potasse (solution à 0 gr. 57 par litre, titrée exactement).

Solution d'iode à 3 gr. 3 par litre (titrée avec une solution exactement connue d'acide arsénieux).

Bicarbonate de soude (solution saturée).

Chlorure de zinc ($D = 2,0$).

Dosage du cuivre. — Attaquer 5 gr. d'alliage préalablement passé à l'aimant et dégraissé, si besoin est, dans un verre à électrolyse (1) recouvert d'un entonnoir, par 10 cc. de SO_4H^2 à 66° B^e et 20 cc. d' AZO^3H à 36° B^e, après avoir recouvert l'alliage d'une quantité d'eau suffisante pour que l'attaque soit modérée ; attaquer à froid au début, puis chauffer jusqu'à ce que tout l'alliage soit dissous ; laver l'entonnoir à l'intérieur et à l'extérieur (à l'endroit de la gouttière), sans pour cela lui faire quitter la position qu'il occupe dès le début de l'attaque ; retirer l'entonnoir après l'avoir égoutté ; étendre l'électrolyte à 300 cc. environ (2), puis soumettre à l'électrolyse avec un courant de 2 à 3 ampères (3) avec nos nouvelles électrodes perforées grand modèle (4).

Au bout de quelques heures, le dépôt est généralement complet ; s'en assurer en ajoutant de l'eau à l'électrolyte, de façon à immerger la tige de l'électrode de quelques millimètres ; si, une heure après, il ne s'est pas déposé de cuivre sur la partie de la tige nouvellement immergée, c'est que l'électrolyse est terminée.

Le cuivre ainsi déposé entraîne mécaniquement de petites quantités d'hydrate d'étain (5).

Pour le purifier, on opère de la façon suivante :

Sans interrompre le courant, remplacer le vase contenant les eaux-mères A par un vase semblable vide ; y détacher les électrodes ; recouvrir ce verre d'un entonnoir renversé ; ajouter de

(1) Vase à filtrations chaudes, de forme très haute, n° 4, sans bec. Un entonnoir renversé, placé sur les bords de ce verre, forme une gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau donnent un joint hydraulique parfait.

(2) Il faut que l'électrolyte soit parfaitement homogène, afin d'obtenir un dépôt compact ; on peut très bien, avec le gros bout d'une pissette, étendre et mélanger en même temps l'électrolyte sans faire usage d'agitateur.

(3) Pour arrêter les projections qui se produisent au cours de cette électrolyse, et de celles dont nous parlons plus loin, le vase est recouvert de deux demi-verres de montre, qu'on lave au-dessus du verre lorsque l'électrolyte est décoloré.

(4) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 129.

(5) Dans le cas d'un bronze seulement Pour les laitons et les maillechorts, il est inutile de redissoudre le premier dépôt de cuivre, qui est pur ; laver les électrodes avec passage du courant comme il est indiqué plus loin ; redissoudre le dépôt de peroxyde, qui se trouve généralement sur la spirale, dans les eaux-mères en s'aidant de quelques gouttes de perhydrol ; réunir les eaux-mères dans une capsule de porcelaine de 1 litre avec les eaux de lavage nitro-sulfuriques, puis évaporer jusqu'à fumées blanches et continuer comme il est dit à propos du dosage du Fe, du Ni + Co, du Mn, etc.

l'eau jusqu'à 1 cc. environ au-dessus de la base supérieure du cylindre de l'électrode, puis 10 cc. de SO^4H^2 à 66° B^e et 20 cc. de AzO^3H à 36° B^e ; fermer la gouttière par quelques gouttes d'eau et chauffer en veilleuse jusqu'à dissolution complète du cuivre, puis laver l'entonnoir (comme il est dit plus haut).

Sans enlever les électrodes du bain, fixer celles-ci sur le pont (1) et électrolyser avec un courant de 1 ampère (2).

L'électrolyse est terminée après une nuit ; on s'en assure comme il a déjà été dit.

Pour retirer les électrodes, on opère de la façon suivante :

Sans interrompre le courant (3), remplacer les eaux-mères de l'électrolyse B par un vase contenant 5 cc. d'acide nitro-sulfurique et 300 cc. environ d'eau distillée ; au bout de 5 minutes, remplacer cette eau de lavage par un vase contenant de l'eau distillée pure, qu'on laisse également pendant 5 minutes ; détacher les électrodes dans un verre d'eau distillée ; passer la cathode (4) deux fois dans l'alcool (5), puis sécher pendant 10 minutes dans une étuve maintenue à 90°.

Après refroidissement, peser la cathode (6).

Dosage du fer, du nickel + cobalt, du manganèse et de l'aluminium. — Les eaux-mères A et B, provenant de l'électrolyse

(1) Pour arrêter les projections qui se produisent au cours de cette électrolyse, le vase est recouvert de deux demi-verres de montre, qu'on lave au-dessus du verre quand l'électrolyte est décoloré.

(2) Si l'électrolyse doit se faire de jour, faire passer un courant de 2 ou 3 ampères ; en quelques heures, le dépôt est complet ; s'en assurer comme il a déjà été dit.

(3) Ne pas interrompre le courant tant que les lavages indiqués ne sont pas terminés et que les électrodes ne sont pas détachées. L'électrolyse aide beaucoup aux lavages ; en interrompant le courant, on courrait le risque de refondre, dans les liquides acides, une portion du métal déposé.

(4) S'il y a un dépôt d'oxydes sur l'anode, le dissoudre dans les eaux-mères en ajoutant à celles-ci quelques gouttes de perhydrol.

(5) Nous passons successivement dans deux vases contenant de l'alcool absolu ; le premier retient la majeure partie de l'eau restée sur l'électrode ; le deuxième achève l'élimination de l'eau.

(6) L'appareil vierge peut être pesé indifféremment avant et après l'électrolyse.

Pour enlever le dépôt de cuivre et rendre la cathode vierge, c'est-à-dire apte à servir pour un autre dosage, celle-ci est plongée, en même temps que la spirale anode, dans un verre contenant AzO^3H à 36° B^e bien exempt de chlore ; lorsque le cuivre est complètement dissous, l'appareil complet est lavé à grande eau, puis plongé dans un verre d'eau distillée ; on l'abandonne ensuite pendant quelques minutes dans AzO^3H au demi bouillant (acide témoin) ; on lave à grande eau, puis on laisse pendant quelques minutes dans une autre eau distillée ; on égoutte la cathode ; on la passe deux fois dans l'alcool, puis on la sèche pendant 10 minutes dans une étuve maintenue à 90° environ ; après refroidissement, on la pèse.

Le pesée de l'électrode après le nettoyage permet de s'assurer que celui-ci est parfait.

du cuivre, sont réunies et évaporées au bain de sable dans une capsule en porcelaine jusqu'à fumées blanches sulfuriques ; après refroidissement, reprendre par l'eau ; chauffer pour dissoudre les sels solubles, puis faire passer la solution et les eaux de lavage dans un verre et soumettre à l'action d'un courant de H²S pendant 1/2 heure environ ; ajouter 1 à 2 gr. de solution de sulfate d'ammoniaque pour parfaire la précipitation du sulfure d'étain (ce qui l'empêchera de passer à travers le filtre lors de la filtration) ; filtrer ; laver avec une solution d'H²S additionnée de quelques gouttes de sulfate d'ammoniaque, puis chauffer le liquide filtré et les eaux de lavages réunis afin de chasser H²S ; laisser refroidir ; ajouter 1 cc. de perhydrol ; agiter pour mélanger ; rendre ammoniacal ; porter à l'ébullition pendant quelques instants ; filtrer le précipité d'hydrates de fer, d'alumine et de manganèse, et laver avec l'eau ammoniacale chaude.

Redissoudre ce précipité dans SO⁴H² étendu et chaud, additionné de quelques gouttes de perhydrol, puis précipiter une deuxième fois par l'ammoniaque en excès ; faire bouillir ; filtrer et laver à l'eau ammoniacale chaude.

Le précipité des hydrates de fer, d'alumine et de manganèse est séché, puis calciné dans une capsule à incinération en silice fondue. Le résidu est pesé, puis dissous de la façon suivante : mettre dans la capsule quelques gouttes de SO⁴H² au 1/2 et quelques cc. d'HCl concentré ; évaporer au bain de sable jusqu'à fumées blanches sulfuriques abondantes. Dans ces conditions, Fe, Al et Mn sont passés à l'état de sulfates.

Laisser refroidir, reprendre par l'eau ; chauffer de façon à dissoudre les sulfates ; étendre cette solution à un volume connu ; en prélever une partie aliquote, qu'on réduit par le zinc pour doser le fer au permanganate (1).

Une autre portion sert à déterminer la quantité de manganèse par colorimétrie (2).

L'aluminium est dosé par différence :

$$\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Mn}^3\text{O}^4 + \text{Al}^2\text{O}^3 - \left(\frac{\text{Fe}}{0,7} + \frac{\text{Mn}}{0,72} \right) = \text{Al}^2\text{O}^3$$

$$\text{Al}^2\text{O}^3 \times 0,53 = \text{Al}.$$

Les liquides filtrés et les eaux de lavages réunis (3) sont addi-

(1) Si la quantité de fer de la prise d'essai ne dépasse pas 1 milligr. à 4 milligr. 1/2, on peut le doser d'une façon plus précise par colorimétrie à l'aide du sulfocyanure de potassium.

(2) Voir analyse du Ni industriel par L. Bertiaux (*Annales de chimie analytique*, 1913, p. 377).

(3) Si l'on a affaire à un maillechort riche en nickel, étendre à un

tionnés de 5cc. de SO^2 , de 20cc. d'une solution de sulfate de magnésie à 25 p.100 et de 25 cc. d'ammoniaque ; mélanger pour rendre bien homogène ; chauffer jusqu'à ébullition, puis soumettre à l'électrolyse pour Ni + Co, avec un courant de 0 ampère 1 et maintenir très chaud pendant toute la journée de l'électrolyse (1) (Voir *Analyse des métaux*, par A. Hollard et L. Bertiaux, 2^e édition, p. 90).

Dosage du zinc. — Généralement le zinc est calculé par différence ; cependant il arrive parfois qu'un bronze ou un maillechort ne contient que de très petites quantités de zinc, qu'on a besoin de connaître d'une façon très exacte ; on le recherche dans les eaux-mères débarrassées du Ni + Co, et on le dose par électrolyse (2) de la façon suivante : les eaux-mères de l'électrolyse du Ni + Co et les premières eaux de lavages sont portées à l'ébullition pour concentrer et pour chasser SO^2 ; on ajoute 50 cc. d'une solution de soude à l'alcool à 18 p 100 ; on concentre à 200 cc. environ ; on oxyde avec quelques cc. d'eau oxygénée ; on ajoute 20 cc. d'acide citrique ; on neutralise très exactement avec SO^4H^2 étendu ; on revient à une légère alcalinité avec quelques gouttes de soude, et l'on ajoute de nouveau 20 cc. d'acide citrique à 10 p.100 ; on soumet à l'électrolyse avec un courant de 0 ampère 4 ; le dépôt doit se faire sur une cathode préalablement cuivrée et tarée. Pour retirer les électrodes, on fait deux lavages à l'eau distillée sans interrompre le passage du courant.

On peut encore doser le zinc par les méthodes volumétriques connues.

Dosage du plomb. — Deux cas se présentent pour le dosage du plomb : 1^o l'alliage analysé ne contient pas de manganèse ou n'en contient que des traces ; 2^o l'alliage contient plus de quelques milligrammes p.100 de manganèse (3).

volume connu : en prélever une partie aliquote contenant 0gr.05 au maximum de nickel, qu'on traite comme il est dit par la suite.

(1) Le lavage du nickel déposé par la méthode au sulfite ne peut se faire avec passage du courant. Détacher les électrodes dans la première eau distillée (en opérant très vite) et passer successivement la cathode dans deux autres eaux distillées ; laisser pendant un instant dans la troisième eau de lavage, puis passer à deux alcools et sécher à 90° pendant 10 minutes.

(2) Voir *Analyse des métaux*, par A. Hollard et L. Bertiaux, 2^e édition, p. 79.

(3) On sait que, en présence du manganèse, celui-ci se dépose en partie avec le peroxyde de plomb et peut entraîner du nickel et du fer à l'état d'oxydes.

Dans un bronze, la première méthode est seule possible ; en présence du manganèse, redissoudre le dépôt de peroxydes, bien lavé, comme il est dit plus loin, dans AzO^3H contenant quelques gouttes d'eau oxygénée ;

1° Attaquer 5 gr. d'alliage dans un verre à électrolyse par une quantité mesurée de nitrate de cuivre (1) suffisante pour que l'électrolyte contienne environ 10 gr. de cuivre, puis par la quantité d' AzO^3H nécessaire pour que celui-ci soit en excès de 37 cc., et électrolyser avec un courant de 0 ampère 3 pendant la nuit (2), l'électrode perforée étant fixée au pôle positif.

2° Attaquer 5 gr. d'alliage dans un verre par 10 cc. de SO^4H^2 et 20 cc. de AzO^3H ; évaporer dans le verre même, au bain de sable, jusqu'à fumées blanches sulfuriques abondantes; laisser refroidir; reprendre par l'eau; chauffer pour tout dissoudre et filtrer sur un filtre à grains serrés; laver à l'eau sulfurique, puis traiter le sulfate de plomb de la façon suivante:

Le filtre est placé dans le verre qui a servi dès l'attaque; verser sur ce filtre 100 cc. de solution de nitrate de cuivre (3), 40 cc. d'ammoniaque à 22° Bé et 80 cc. d' AzO^3H à 36° Bé; couvrir avec un verre de montre; chauffer à petite ébullition pendant une demi-heure environ, puis filtrer et laver à l'eau distillée; étendre à 300 cc. et électrolyser avec un courant de 0 ampère 3 pendant

laver l'électrode avec la pissette; évaporer les eaux contenant le plomb avec SO^4H^2 , puis continuer comme il est dit dans la deuxième méthode.

(1) Le nitrate de cuivre est préparé de la façon suivante: dissoudre à froid dans une capsule 100 gr de cuivre électrolytique (bien exempt de plomb) dans 500 cc. d' AzO^3H à 36° Bé; étendre à 1 litre. Cette solution contient, par 100 cc., 10 gr. de cuivre et 12 cc. d'acide nitrique libre.

Pour le calcul du cuivre à ajouter ainsi que pour le calcul de l'excès d'acide, nous donnons ci-dessous un exemple:

5 gr. d'alliage à 70 p.100 de Cu contiennent 3 gr.5 de cuivre; il faudra donc ajouter, pour parfaire les 10 gr., 65 cc. de nitrate de cuivre.

5 gr. d'alliage nécessitent $5 \times 38 = 19$ cc.	
d'acide nitrique à 39° Bé	19 cc. {
Il faut, d'autre part, un excès de 37 cc. d'a-	} soit 56 cc.
cide nitrique à 36° Bé à l'électrolyse . . .	
D'autre part, 65 cc. de nitrate de cuivre con-	37 » {
tiennent $\frac{65 \times 12}{100}$, soit 8 cc. en chiffres	
ronds d'acide nitrique en excès dont il	
faut tenir compte.	— 8 »
	= 48 »

Résumé: attaquer 5 gr. d'alliage à 70 p.100 de Cu par 65 cc. de nitrate de cuivre et 48 cc. d'acide nitrique à 36° Bé.

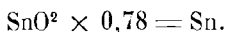
(2) L'électrolyse peut se faire dans la journée avec un courant de 1 ampère.

(3) Cette solution est préparée comme il a été déjà dit. Ces réactifs doivent être versés dans l'ordre indiqué, en mélangeant après chaque addition, pour éviter les pertes d'ammoniaque. Verser ces réactifs sur les parois du vase, de façon à laver et à dissoudre le sulfate de plomb qui pourrait s'y trouver.

la nuit (1), l'électrode perforée étant fixée au pôle positif (2).

Dosage de l'étain. — Attaquer 2 gr. 5 à 10 gr. d'alliage, suivant sa teneur présumée en étain, par l'acide nitrique (3 cc. 8 d' AzO^3H à 36° B^e par gramme d'alliage + un excès de 6 cc.) dans un vase à filtrations chaudes, forme basse, de 600 cc. environ ; suivant la grosseur des morceaux, étendre avec plus ou moins d'eau pour que l'attaque soit modérée (3).

Lorsque l'attaque est terminée, étendre à 450 ou 500 cc. avec de l'eau bouillante, puis ajouter quelques cc. d'une solution de nitrate d'ammoniaque à 50 p. 100 et faire bouillir pendant quelques minutes ; laisser reposer ; filtrer sur un filtre à grains serrés ; laver avec l'acide nitrique au 1/100 chaud, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de cuivre entraîné ; faire passer tout le précipité sur le filtre, puis laver à l'eau distillée chaude, afin d'éliminer toute trace d'acide ; sécher, puis calciner et peser ;



Malgré toutes les précautions prises au cours des manipulations qui précèdent, SnO^2 contient encore de petites quantités de cuivre, de plomb et de fer entraînés ; le résultat trouvé est cependant suffisant pour déterminer le titre d'un alliage.

Lorsqu'on désire un dosage très exact, on fond SnO^2 avec trois fois son poids de soufre et de carbonate de soude (avec un minimum de 6 gr. de mélange). La matière fondue est reprise et dissoute dans l'eau chaude ; on filtre ; on lave avec de l'eau contenant quelques gouttes de sulfure de sodium.

Le liquide filtré et les eaux de lavages sont reçus dans une capsule de porcelaine ; ajouter 30 cc. d'une solution de sulfate d'ammoniaque à 50 p. 100 ; évaporer à siccité ; décomposer les sul-

(1) Si l'électrolyse se fait de jour employer un courant de 1 ampère.

(2) Pour retirer l'électrode recouverte de peroxyde de plomb, on lave une première fois à l'eau nitrique (5 cc. d' AzO^3H à 36° B^e pour 300 cc. d'eau distillée), puis à l'eau distillée. Ces lavages doivent se faire sans interrompre le courant et dans les conditions déjà indiquées à propos du dosage du cuivre.

Il est très important, pour ce dosage, que, pendant les manipulations nécessitées par les lavages, les deux électrodes ne se touchent pas, car le peroxyde de plomb se dissoudrait immédiatement à la faveur du nitrate de cuivre présent.

Il n'est pas utile de passer le peroxyde de plomb dans l'alcool ; après les lavages, l'électrode est placée pendant 10 minutes dans une étuve chauffée à 200°.

Le poids de peroxyde trouvé $\times 0,850 = \text{Pb}$ contenu dans la prise d'essai.

Pour s'assurer que tout le plomb est déposé, on soumet l'électrolyte à un nouveau passage de courant avec des électrodes vierges pendant une heure ($I = 1$ ampère).

(3) Les alliages très riches en étain nécessitent de l'acide nitrique peu étendu.

fures par AzO^3H (1), qu'on verse avec précaution sur les parois de la capsule; ajouter 5cc. de SO^4H^2 au 1/2, puis évaporer à siccité au bain de sable jusqu'à ce que le soufre ait complètement disparu. Pour enlever complètement ce soufre, un chauffage énergique est nécessaire quand SO^4H^2 fume abondamment.

Laisser refroidir; reprendre par l'eau; chauffer; ajouter 30cc. d' HCl à 22° B^é, puis 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque cristallisé; continuer de chauffer jusqu'à dissolution complète; transvaser dans un verre à électrolyse, puis soumettre à l'électrolyse avec un courant de 1 à 2 ampères à une température de 40° environ. Au bout de quelques heures, le dépôt d'étain est complet (2).

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — Le dosage de ces impuretés est effectué sur une prise à part et suivant A. Hollard et L. Bertiaux (*Analyse des métaux*, 2^e édition, p. 118 et suivantes). On se sert du nouvel appareil à distillation de L. Bertiaux, indiqué dans les *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 382.

Les analyses très complètes de ces alliages ne sont pas toujours nécessaires; nous indiquons ci-dessous quelques dosages pouvant être effectués sans avoir recours à la méthode d'analyse complète (3).

1° *Dosage du fer.* — Attaquer 5gr. d'alliage par 30cc. d' AzO^3H à 36° B^é; étendre d'eau, puis ajouter de l'ammoniaque en excès suffisant pour redissoudre complètement l'hydrate de cuivre; faire bouillir, puis filtrer et laver à l'eau chaude ammoniacale jusqu'à ce que la coloration bleue du nitrate de cuivre ammoniacal ait complètement disparu; dissoudre le précipité dans SO^4H^2 étendu et chaud (4); réduire par le zinc et doser le fer par le permanganate de potassium.

2° Le fer peut encore être séparé directement par l'ammoniaque dans les eaux-mères de l'électrolyse du cuivre; ajouter de l'ammoniaque en excès; faire bouillir; filtrer; laver; dissoudre le fer dans SO^4H^2 étendu et doser comme il a été dit ci-dessus.

3° *Dosage du fer, du manganèse et de l'aluminium.* — Attaquer 5gr. d'alliage par 30cc. d' AzO^3H ; étendre d'eau; ajouter 1cc. environ de perhydrol; agiter; ajouter de l'ammoniaque en excès

(1) Ne se servir que de réactifs bien exempts de chlore pour éviter les pertes en étain lors de l'évaporation à siccité.

(2) On s'en assure en opérant comme il a été dit à propos du dosage du cuivre.

(3) Dans le cas du bronze, il faut suivre la méthode d'analyse complète.

(4) Si la quantité de fer précipité ne dépasse pas 4 milligr. à 4 milligr. 1/2, on peut le doser colorimétriquement au moyen du sulfocyanure de potassium.

pour redissoudre l'hydrate de cuivre formé ; faire bouillir pendant quelques minutes ; filtrer ; laver avec de l'eau ammoniacale jusqu'à disparition de la couleur bleue du nitrate de cuivre ammoniacal, puis redissoudre le précipité des hydrates de fer, de manganèse et d'alumine dans SO^2H^2 étendu et chaud contenant 1 ou 2 gouttes de perhydrol ; soumettre la solution ainsi obtenue à l'action d'un courant de H^2S pendant une demi-heure ; filtrer ; laver et continuer comme il a été dit à propos de ces métaux dans la méthode d'analyse complète.

4° *Le fer, le manganèse et l'aluminium* peuvent encore être séparés dans les eaux-mères de l'électrolyse du cuivre en opérant de la façon suivante : ajouter à ces eaux-mères 1 cc. environ de perhydrol ; y dissoudre les oxydes déposés sur l'anode ; agiter ; ajouter de l'ammoniaque en excès ; faire bouillir ; filtrer ; laver à l'eau ammoniacale, puis redissoudre le précipité des hydrates de fer, de manganèse et d'alumine dans SO^2H^2 étendu et chaud contenant 1 ou 2 gouttes de perhydrol ; soumettre la solution ainsi obtenue à l'action d'un courant de H^2S pendant une demi-heure ; filtrer ; laver et continuer comme il a été dit à propos de ces métaux dans la méthode d'analyse complète.

Présence du gallium dans les aluminums du commerce et sa séparation,

Par MM. CH. BOULANGER et J. BARDET.

Le gallium a été isolé en 1875 de la blende de Pierrefitte par Lecoq de Boisbaudran, qui, un an plus tard, avec M. Jungfleisch, parvint à en extraire 62 gr. en partant de 4.300 kilogr. de minerai.

Depuis, divers expérimentateurs ont reconnu sa présence, en proportion variable, dans la plupart des minerais de zinc. M. G. Urbain (1), entre autres, a signalé une soixantaine de gisements de blendes contenant du gallium, dans ses recherches spectrographiques sur le germanium.

M. A. de Gramont dit avoir remarqué la présence du gallium dans les feldspaths de nombreuses roches.

L'un de nous (2) a également constaté sa présence dans un grand nombre d'eaux minérales.

Ce métal paraît donc extrêmement répandu dans la nature.

(1) *Analyse spectrographique des blendes (Comptes rendus de l'Académie des sciences)*, CLIX, 1909, p. 602.

(2) J. BARDET. *Etude spectrographique des eaux minérales françaises (Comptes rendus de l'Académie des sciences)*, CLVII, 1913, p. 224.

Ayant eu à examiner spectrographiquement plusieurs échantillons d'aluminium du commerce, nous avons constaté la présence constante des trois raies du gallium (2.874,35; 2.943,77; 2.944,29). Ces raies avaient une intensité telle que nous nous sommes demandé si ce métal n'accompagnait pas l'aluminium en quantité dosable, et nous avons tenté de le séparer.

A cet effet, nous avons attaqué par HCl 4 kilogr.700 d'un aluminium que nous avons à notre disposition; nous avons séparé les différents métaux qu'on rencontre toujours dans l'aluminium, tels que Cu, As, Sb, Sn, Pb, In, Fe, Na, Si, etc., par des traitements appropriés, c'est-à-dire par l'hydrogène sulfuré, soit en liqueur chlorhydrique, soit en liqueur acétique.

En répétant ces traitements trois fois, il ne restait plus que le gallium avec un peu de fer entraîné. Une dernière attaque par la potasse à l'ébullition a éliminé complètement le fer.

Nous avons recueilli ainsi 0gr.3895 de galline, soit 0,017 de gallium métal p.100 d'aluminium employé.

Cette galline a été examinée au spectrographe à prisme de quartz en usage au laboratoire de M. G. Urbain, et nous avons pu constater la pureté du produit obtenu.

Comme vérification de l'origine de ce corps, nous avons examiné plusieurs échantillons de bauxite, minéral ordinairement utilisé, et nous y avons retrouvé les raies indiquées plus haut. Ces résultats, rapprochés de ceux de M. de Gramont, permettent de supposer que le gallium accompagne toujours l'aluminium dans la nature.

Dosage du caoutchouc pur dans le caoutchouc brut,

Par MM. R. MARQUIS et F. HEIM (1).

La teneur en caoutchouc pur d'une gomme brute est une donnée d'une certaine importance au point de vue de l'appréciation de la valeur marchande de l'échantillon. Toutefois, les méthodes employées jusqu'ici pour déterminer cette teneur ne sont ni rigoureuses, ni commodes.

Ces méthodes peuvent se diviser en deux classes: dans les unes, on isole le caoutchouc pur, qui est pesé comme tel; dans les autres, le caoutchouc est transformé en un produit d'addition de formule connue.

L'isolement du caoutchouc pur se fait, soit en précipitant la solution chloroformique ou benzénique du caoutchouc brut par

(1) *Bulletin de la Société chimique de France*, 1913, p. 862.

l'alcool ou l'acétone [méthodes de Schneider (1), de Fendler (2), de Jacobsen (3)], soit en évaporant la solution du caoutchouc préalablement privé de ses impuretés [méthode de Ditmar (4)].

Dans le premier cas, le caoutchouc se précipite rarement en un caillot unique, et il devient très difficile de rassembler le reste, qui forme une suspension colloïdale ; de plus, la dessiccation du caillot est lente et difficile. Dans le deuxième cas, il est très difficile de débarrasser totalement le caoutchouc de son solvant. De là des erreurs, tantôt par défaut, tantôt par excès.

Quant aux méthodes de la deuxième classe, elles se réduisent à deux. Dans l'une, on transforme le caoutchouc en nitrosite par l'action des vapeurs nitreuses [Harries (5), Alexander (6), Weber (7), Fendler (8)]. Dans l'autre, le caoutchouc est transformé en tétrabromure [Budde (9), Fendler et Kuhn (10), Hinrichsen et Kindscher (11)]. Ces méthodes sont d'une technique délicate ; elles ne donnent des résultats comparables que s'ils sont obtenus dans des conditions identiques, les produits formés pouvant avoir des compositions variables avec le mode opératoire ; enfin, la première surtout met en œuvre un réactif incommode et d'un maniement désagréable.

La méthode que nous proposons nous paraît échapper à ces critiques. Elle est basée sur les transformations que subit le caoutchouc sous l'influence de l'acide sulfurique.

Action de l'acide sulfurique sur le caoutchouc. — L'action de SO^2H^2 sur le caoutchouc ne paraît guère avoir été étudiée ; tout au moins ne trouve-t-on dans la littérature chimique que fort peu d'indications à ce sujet (12).

Chacun sait, toutefois, que SO^2H^2 attaque le caoutchouc. Cette attaque a lieu même à froid, quoique très lentement ; le caout-

(1) SCHNEIDER, *Gummi-Zeitung*, 1903, p. 874.

(2) FENDLER, *Gummi-Zeitung*, 18^e année, n^o 41, 42, 43.

(3) JACOBSEN, *Gummi-Zeitung*, 20^e année, p. 578 et 795.

(4) DITMAR, *Gummi-Zeitung*, 20^e année, p. 364.

(5) HARRIES, *Berichte*, t. 35, p. 3256, 4429 ; t. 36, p. 1937 ; t. 38, p. 87.

(6) ALEXANDER, *Berichte*, t. 38, p. 481 ; t. 40, p. 4070.

(7) WEBER, *Berichte*, t. 35, p. 4947 ; t. 36, p. 3103.

(8) FENDLER, *Ber. d. deuts. pharm. Ges.*, 1904, p. 31 ; *Gummi-Zeitung*, t. 19, p. 41.

(9) BUDDE, *Gummi-Zeitung*, 19^e année, p. 955.

(10) FENDLER et KUHN, *Gummi-Zeitung*, 22^e année, p. 216.

(11) HINRICHSSEN et KINDSCHER, *Zeit. f. angew. Chemie*, t. 81, p. 70.

(12) NOUS AVONS relevé seulement une réaction colorée indiquée par DITMAR (*Berichte*, t. 37, p. 2432). Lorsqu'on agite une solution chloroformique de caoutchouc avec une goutte de SO^2H^2 , il se produit, dit-il, une coloration rouge-sang, et il se forme SO^2 .

chouc se dissout, en donnant une liqueur brune, et il se dégage de l'acide sulfureux. A chaud, l'action est plus rapide ; la liqueur noircit, et le dégagement d'acide sulfureux est plus intense. Il semble donc qu'il y ait oxydation de la gomme.

Il n'en est plus de même si l'on traite par SO^2H^2 concentré une solution chloroformique de caoutchouc.

A 1 gr. de caoutchouc pur, dissous dans 100 cc. de chloroforme dans un flacon bouché à l'émeri, on ajoute 8 gr. de SO^2H^2 pur, puis on agite pendant 3 à 5 minutes ; la solution perd sa viscosité et se colore en jaune clair ; il ne se forme pas d'acide sulfureux. On verse le tout dans 200 cc. d'alcool ; il se forme un précipité floconneux blanc, qui, après essorage et lavage à l'alcool jusqu'à disparition de l'acidité, est séché à 100° .

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, soluble dans le chloroforme, le benzène et le tétrachlorure de carbone, insoluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique.

Nous pensions d'abord que ce pouvait être un carbure ($\text{C}^{10}\text{H}^{16}$)ⁿ différant du caoutchouc primitif par le degré de polymérisation. Les analyses ne permettent cependant pas d'être très affirmatif à cet égard.

Analyse. — I. — 0gr.1835 de substance ont donné 0gr.1959 de H^2O et 0gr.5868 de CO^2 . — II. — 0gr.1495 de substance ont donné 0gr.1592 de H^2O et 0gr.4774 de CO^2 . — Trouvé : C p.100, 87,21 et 87,09 ; H, 11,86 et 11,83. — Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$: C p.100, 88,23 ; H, 11,76.

On voit qu'il y a un léger déficit de carbone sur la quantité exigée par la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$. Nous étant spécialement assurés que la substance n'avait pas retenu de soufre, l'hypothèse la plus plausible, pour expliquer le déficit en carbone, consiste à admettre une légère fixation d'eau sur la molécule du caoutchouc. fixation d'ailleurs très faible, puisque, dans le cas présent, le produit répondrait à peu près à la formule ($\text{C}^{10}\text{H}^{16}$)¹⁰ H^2O .

Nous avons d'ailleurs l'intention d'approfondir cette question et de poursuivre l'étude de l'action de SO^2H^2 sur les solutions de caoutchouc, étude que nous avons provisoirement laissée de côté pour n'envisager que le point de vue analytique. Mentionnons seulement que, si, dans la réaction précédemment décrite, on augmente la quantité d'acide, ou si l'on prolonge l'agitation trop longtemps, on voit le caoutchouc se transformer en un produit insoluble dans le chloroforme et, par conséquent, différent du précédent.

Au point de vue analytique, le fait important est que le poids

du produit obtenu par l'action de SO^4H^2 est précisément égal au poids du caoutchouc mis en œuvre. Comme d'ailleurs ce produit se laisse très bien filtrer (particulièrement sur creuset de Gooch garni d'une rondelle de papier à filtre), laver à l'alcool et sécher à 100° , il nous a paru qu'il se prêterait parfaitement à la détermination quantitative du caoutchouc.

Dosage du caoutchouc. — Nos essais ont été faits avec du caoutchouc para d'Indo-Chine, purifié par dissolution dans l'éther, précipitation par l'alcool et dessiccation, d'abord à l'air libre, puis sur l'acide sulfurique. Le caoutchouc pur ainsi obtenu était blanc, translucide et se dissolvait dans le chloroforme en donnant une solution parfaitement incolore et limpide. Sa pureté, contrôlée par l'analyse, était aussi grande que possible :

Analyse. — 0gr.1475 de substance ont donné 0gr.1606 de H^2O et 0gr.4750 de CO^2 . — Trouvé : C p.100, 87,82 ; H, 12,09. — Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}$: C p.100, 88,23 ; H, 11,76.

Différentes prises d'essais de ce caoutchouc ont été dissoutes dans le chloroforme, de façon à avoir des solutions à 1p.100, puis additionnées de 8 fois leur poids de SO^4H^2 pur. Après une agitation de 3 minutes, en flacon bouché à l'émeri, on versait dans 2 volumes d'alcool. Après quelques heures de repos, le précité floconneux était filtré, à l'aide de la trompe, sur creuset de Gooch taré, lavé à l'alcool jusqu'à non acidité, séché à l'étuve à 100° et pesé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Prise d'essai	Trouvé	Erreur
0,5172	0,5145	— 0,52 p.100
0,6703	0,6673	— 0,47 —
0,7410	0,7368	— 0,56 —
0,4677	0,4653	— 0,51 —
0,4733	0,4721	— 0,26 —

Ces résultats, on le voit, sont tout à fait satisfaisants.

Il restait à voir, pour que l'application de cette méthode pût être faite au caoutchouc brut, quelle pouvait être l'influence de la résine sur le cours de la réaction.

Dans ce but, nous avons extrait, du caoutchouc de *Landolphia*, une certaine quantité de résine dont nous avons fait une solution chloroformique.

Tout d'abord, nous avons constaté que l'action de SO^4H^2 sur cette solution, dans les conditions de nos expériences, ne donnait pas lieu à la formation de produits insolubles dans l'alcool ; il se produit seulement une coloration brune très intense. Nous avons répété les essais précédents en ajoutant, à chacune de nos

solutions de caoutchouc pur, 1 cc. de la solution de résine (correspondant à 0gr.0144 de résine sèche). Nous avons remarqué que, pour avoir un précipité se laissant convenablement filtrer, il fallait augmenter un peu la dose d'acide et en mettre 10 fois le poids du caoutchouc. L'essai I correspondait à un caoutchouc contenant 2,88 p.100 de résine; l'essai II, 3,49 p.100; l'essai III, 2,71 p.100; l'essai IV, 2,74 p.100. Les résultats sont les suivants :

	Prise d'essai	Trouvé	Erreur
I	0,4830	0,4816	- 0,70 p.100
II	0,3980	0,3982	+ 0,05 —
III	0,5168	0,5143	- 0,48 —
IV	0,5104	0,5092	- 0,23 —

Ces résultats sont également très bons.

Nous ferons remarquer toutefois que la nature des résines de caoutchouc est extrêmement variable, même pour des caoutchoucs de même sorte et de même origine géographique, et que rien ne prouve que certaines résines n'apporteraient pas de perturbations dans le dosage. Si l'on joint à cela que la présence de la résine rend quelquefois la filtration assez lente, on estimera avec nous qu'il sera toujours préférable, pour une détermination rigoureuse, d'opérer sur le caoutchouc préalablement dérésiné. Cela ne complique d'ailleurs nullement l'analyse, puisque, pour l'appréciation de la valeur d'une gomme brute, la détermination de la teneur en résine doit toujours être faite. Cette détermination, qui se fait le mieux par extraction à l'acétone, laisse un résidu de gomme dérésinée, qu'on emploie pour la détermination du caoutchouc pur.

On en pèse 1 gr., qu'on dissout dans le chloroforme de manière à obtenir exactement 100 cc.; on prélève, par simple décantation ou par filtration sur coton de verre, 50 cc. de solution limpide, sur laquelle on opère comme nous l'avons dit plus haut. Les résultats sont rapportés naturellement au poids de la prise d'essai avant dérésinage.

(Laboratoire du caoutchouc fondé par le Comité Biologia à la station biologique d'Auteuil Boulogne).

Appareil à épuisement continu pour analyse,

PAR M. MAURICE FRANÇOIS.

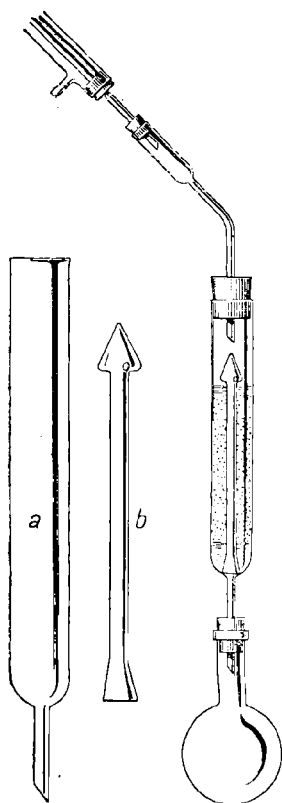
Cet appareil tout en verre et qu'on peut, sans habileté spéciale, fabriquer soi-même, se compose essentiellement d'une allonge cylindrique α , au centre de laquelle se trouve disposé un

tube *b*, qui permet aux vapeurs du liquide en ébullition dans le ballon inférieur de traverser l'allonge pour aller se condenser dans un réfrigérant à reflux, puis retomber de façon continue sur la matière à épuiser.

La figure en fait comprendre le fonctionnement.

Le tube *b* est ouvert par le bas et légèrement évasé ; il est fermé par le haut et terminé par une partie conique saillante, à la base et sous le rebord de laquelle est percé un trou de 4 mm. de diamètre. Le tube *a* lui-même 1 cm. de diamètre extérieur au moins, ainsi que tous les tubes dans lesquels doivent se rencontrer un liquide descendant et une vapeur ascendante. On fixe le tube *b* dans l'allonge en tassant, autour de sa base évasée, du coton sur une hauteur de 3 à 4 cm.

Il reste, entre le tube et l'allonge, un espace annulaire dans lequel on met la poudre à épuiser, qui ne doit pas atteindre la partie conique du tube *b*, et l'on recouvre la poudre d'un peu de coton.



On dispose l'allonge ainsi préparée sur un ballon qu'il est préférable de choisir à col court et très large pour pouvoir y peser sans transvasement les matières extraites, dont la dessiccation se fait facilement, si l'on couche le ballon à col large. Un ballon de 200 cc., dont le col est haut de 6 cm. et large de 4 cm., convient parfaitement. On relie enfin l'appareil à un réfrigérant ascendant.

Les grandeurs les plus convenables pour l'analyse sont : l'allonge de 20 cm. de longueur, 3 cm. de diamètre, qui contient 30 à 40 gr. de matière ; l'allonge de 15 cm. de long sur 2 cm. 5 de diamètre, qui contient 10 gr., et celle de 25 cm. sur 3 cm. 5, qui contient 100 gr. environ.

Les bouchons et les tubes de caoutchouc se dissolvant dans le chloroforme et l'éther et venant souiller le produit d'extraction, il est utile de n'employer que des bouchons de liège et de réunir

l'allonge au réfrigérant ascendant par l'intermédiaire d'un tube à entonnoir coudé, comme le montre la figure.

Enfin, dans les expériences délicates, il convient d'employer du coton débarrassé de matières grasses par un lavage à l'éther, les cotons hydrophiles du commerce contenant des quantités appréciables d'acides gras.

Sur un nouvel agitateur mécanique pour laboratoire,

PAR M. V. GRIGNARD.

Les agitateurs mécaniques en usage dans les laboratoires de chimie organique se ramènent à deux types, qu'on pourrait appeler agitateurs externes et agitateurs internes.

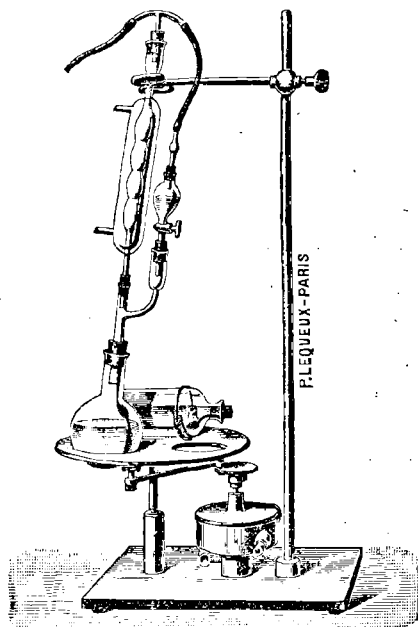
Dans le premier groupe, on trouve des machines à chariot et des appareils oscillants ou rotatifs, qui ne peuvent s'appliquer, surtout les derniers, qu'à l'agitation de vases complètement fermés.

Dans le deuxième groupe, au contraire, le récipient laboratoire est fixe, et le mélange des corps en présence est réalisé par un agitateur central, mis en rotation, par l'intermédiaire d'une courroie, au moyen d'une turbine ou d'un petit moteur quelconque. Ce dispositif est à peu près le seul applicable lorsque les différents réactifs ne peuvent être mélangés en bloc, mais doivent être introduits progressivement en présence l'un de l'autre, soit lorsque la réaction est très exothermique ou qu'elle engendre un gaz, soit encore lorsqu'il est nécessaire de chauffer.

Il n'y a pas de difficulté, et les résultats sont, en général, satisfaisants, lorsqu'on peut opérer en vase ouvert, mais il n'en est plus de même lorsqu'on est obligé d'employer un ballon avec réfrigérant. Il est alors indispensable, comme on sait, de recourir à un ballon spécial, à plusieurs cols, et d'établir un joint mobile à mercure ou à huile pour assurer l'étanchéité au passage de l'agitateur. Le ballon se trouve complètement immobilisé par l'agitateur, et l'on ne peut le soulever, soit pour se rendre compte de l'état de l'opération, soit pour tout autre motif, sans démonter partiellement l'appareil. A ces inconvénients, on peut en joindre un autre, dû au principe même de cette méthode : l'agitateur, se trouvant placé dans l'axe du ballon, entraîne toute la masse fluide d'un mouvement circulaire uniforme sans renouveler suffisamment les surfaces en contact, malgré la forme plus ou moins hélicoïdale de ses pales, et l'on a dû imaginer, pour

obvier à ce défaut, toutes sortes de formes nouvelles, plus ou moins compliquées et fragiles.

M'étant heurté maintes fois à ces difficultés, et particulière-



ment pour des réactions magnésiennes, où il est, en plus, nécessaire d'éviter soigneusement toute rentrée d'air et d'humidité, j'ai été amené à réaliser un appareil à agitation extérieure, permettant d'utiliser sans aucune modification les ballons avec réfrigérant ascendant et ampoule à robinet, qu'on ne peut employer d'ordinaire qu'à poste fixe. C'est cet appareil que je présente aujourd'hui, convaincu qu'il peut rendre de réels services dans les laboratoires.

Il se compose essentiellement d'un plateau circulaire, horizontal, en tôle de fer ou de cuivre, mobile autour d'un axe vertical qui peut tourner dans une crapaudine fixée elle-même sur un grand support à pied, du modèle habituel des laboratoires. Ce plateau, d'environ 30 centim. de diamètre, est percé de trois trous de 10 centim. de diamètre, disposés symétriquement; il est recouvert de carton d'amiante, qui s'incurve au pourtour des ouvertures pour adoucir le contact avec les ballons. On peut lui communiquer, autour de son axe, un mouvement d'oscillation de faible amplitude (5 à 6 centim. environ), au moyen d'une bielle fixée au-dessous, en un point de la périphérie, et d'une petite manivelle soudée simplement sur la poulie d'une turbine ordinaire de laboratoire. Cette turbine est vissée sur la tige ou sur le pied du support, de sorte que l'appareil est facile à déplacer en bloc. Enfin, sur la tige verticale du support, peut glisser un curseur à vis, portant trois anneaux garnis de caoutchouc et dont l'axe est sensiblement celui du plateau oscillant.

Lorsqu'on place sur le plateau un ballon contenant des substances à agiter, il suffit, pour le stabiliser, de lui adapter, par

un bon bouchon; un long tube ou une tige de verre qu'on fait passer dans un des anneaux du curseur fixé à hauteur convenable. Lorsqu'on met la turbine en marche, le ballon prend un mouvement pendulaire sur la surface d'un cône dont la génératrice est précisément le tube ascendant; suivant la vitesse de la turbine, on peut donner au liquide un mouvement oscillatoire de grande amplitude, pouvant le projeter jusque dans le col du ballon (1), ou bien, en accélérant un peu, lui communiquer un mouvement de rotation ondulatoire très rapide.

Lorsqu'il s'agit d'un ballon avec réfrigérant ascendant et tube à brome, il n'y a aucune complication; on fixe sur un ballon ordinaire un tube d'environ 20 millim. de diamètre, sur lequel est soudée une tubulure latérale avec entonnoir redressé verticalement. Les deux ouvertures supérieures portent indifféremment, l'une le réfrigérant, l'autre l'ampoule à robinet; l'extrémité supérieure du réfrigérant passe, bien entendu, dans un anneau du curseur et, pour plus de sécurité, on l'attache à cet anneau, mais si les bouchons employés sont de bonne qualité et suffisamment enfoncés dans les tubes, aucun accident n'est à craindre. C'est ainsi que j'ai pu faire fonctionner l'appareil, à diverses reprises, pendant 70 heures, sans aucune interruption (2).

On évite les projections en dehors du tube à brome en le surmontant d'un petit tube effilé. Le chauffage, s'il est nécessaire, est réalisé sans difficulté, en raison de la faible amplitude des oscillations, au moyen d'un brûleur coudé ou d'une lampe électrique.

Au contraire, si l'on veut refroidir, on opère dans un ballon à double paroi, où l'on peut faire circuler de l'eau ou tout autre liquide convenablement refroidi.

Pour compléter l'utilisation de ce dispositif, je l'ai adapté d'une manière très simple à l'agitation des flacons. Il suffit de visser sur le pourtour du plateau, grâce à des trous ménagés à cet effet, une paire de brides demi-circulaires en cuivre, sur lesquelles on peut ficeler un flacon de 200 à 1.000 cc. On peut d'ail-

(1) Ce genre d'agitation est surtout avantageux lorsqu'il s'agit d'une absorption de gaz, auquel cas il suffit, dans le dispositif que je décris, de remplacer le tube à brome par un tube abducteur plongeant jusqu'au fond du ballon.

(2) Lorsqu'on agite des organomagnésiens, il est nécessaire d'éviter l'accès de l'air qui se trouve favorisé par les variations de pression dues à l'agitation. On y arrive très facilement en reliant à la fois le réfrigérant et l'ampoule à un appareil à hydrogène sec, comme l'indique la figure, et l'on évite les contre-pressions en intercalant, sur le trajet d'arrivée du gaz, une petite soupape de sûreté à mercure.

leurs fixer simultanément trois paires de brides et, par suite, agiter trois flacons.

La puissance de cette machine est, en effet, plus considérable qu'on ne le supposerait à première vue. Avec la turbine de laboratoire grand modèle de 15 centim. de diamètre et une pression d'eau de 25 à 30 mètres, on peut agiter en même temps trois ballons de 1.000 à 1.200 cc., à demi pleins et surmontés d'un réfrigérant de verre à cinq boules, ce qui représente, pour chaque appareil, un poids d'environ 1.800 gr.

Ajoutons, pour terminer, que l'appareil n'est nullement encombrant, puisqu'il n'occupe sur une table que la largeur du plateau, et que celui-ci peut être utilisé, au repos, comme support de ballons ou de capsules. De plus, il suffit d'enlever un seul écrou pour libérer la turbine, qui peut être employée ailleurs aux usages habituels.

(Ce nouvel agitateur est construit par la maison Lequeux, 64, rue Gay-Lussac, à Paris).

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

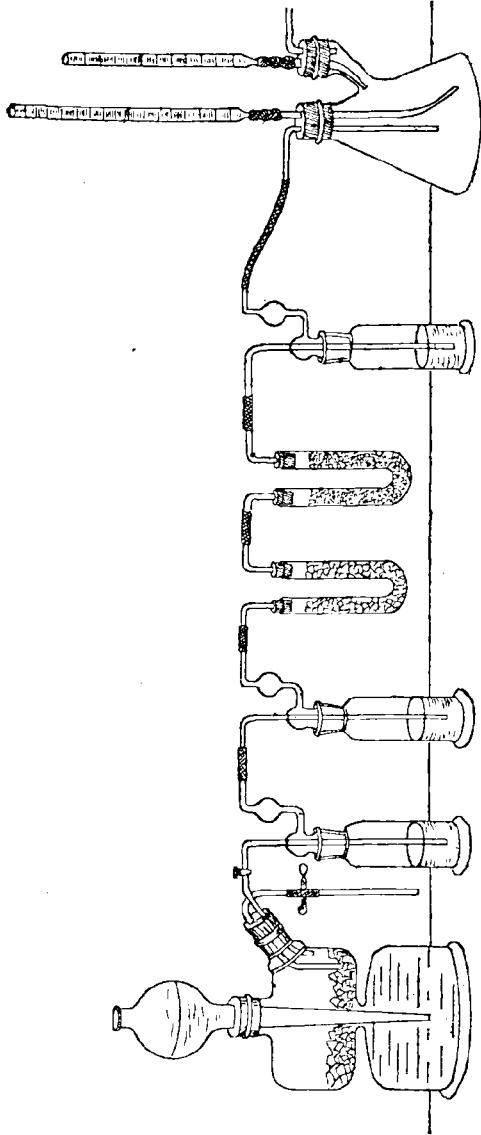
Dosage du phosphore dans les aciers au vanadium. — M. E. W. HOGMAIER (*Met. and. chem. Eng.*, 1913, p. 28, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1913, p. 145). — L'acier est dissous dans l'eau régale ; la solution est évaporée à siccité ; le résidu est repris par HCl, puis la silice est filtrée ; le filtratum est réduit par l'acide sulfureux. Lorsque la réduction est complète, on ajoute 5 cc. d'acide acétique à 90 p.100 et 10 cc. d'une solution saturée de chlorure de cérium ; on ajoute goutte à goutte jusqu'à léger trouble, en agitant constamment, une solution d'ammoniaque (1 partie d' AzH^3 pour 3 parties d'eau) ; on fait bouillir ; on laisse déposer et l'on filtre.

Le phosphate de cérium est filtré, lavé cinq ou six fois à l'eau chaude, puis dissous sur le filtre par AzO^3H chaud (1 : 1) ; le phosphore est ensuite précipité par le molybdate d'ammonium. Lorsqu'il y a plus de 0,5 p.100 de vanadium, le phosphate de cérium est précipité une deuxième fois ; s'il y a plus de 1 p.100 de vanadium, on précipite trois fois.

P. T.

Méthodes d'analyse des hydrosulfites. — MM. E. BOOSHARD et W. GROB (*Chem. Zeit.*, 1913, n° 42). — Les méthodes suivantes ont été employées jusqu'ici pour l'analyse quantitative des hydrosulfites : 1° Titrage au moyen de la solu-

tion ammoniacale de sulfate de cuivre ; cette méthode donne de bons résultats, mais elle exige des appareils encombrants et demande beaucoup de temps ; 2^o Titrage avec la solution d'iode de Bernthsen, simplifié par Binz et Bertram ; ce procédé, qui est très long, est peu employé, sauf dans le cas où les impuretés de l'hydrosulfite doivent être dosées ; 3^o Dosage au moyen de la solution ammoniacale de chlorure d'argent de Seyewetz et Bloch ; cette méthode n'est pas suffisamment sûre, puisque les sels de l'acide sulfureux que contiennent toujours les hydrosulfites réduisent aussi la liqueur d'argent ; 4^o Oxydation des hydrosulfites avec l'iodure mercurique dans KI et dosage du mercure restant par la liqueur d'iode de E. Orloff ; 5^o Titrage au moyen de l'alun de fer ammoniacal de F. Mohr, modifié par Bollenbach ; 6^o Titrage par l'acide sulfo-indigotique indiqué par la Badischen Anilin und Sodafabrik.



Méthode modifiée de titrage au moyen de la liqueur de cuivre. — Le titrage repose sur l'équation suivante : $2\text{CuSO}^4 + \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4 + \text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{Cu}^2\text{SO}^4 + \text{Na}^2\text{SO}^3 + (\text{AzH}^4)^2\text{SO}^3 + (\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$.

L'hydrosulfite, ainsi que la solution de sulfate de cuivre ammoniacal, s'oxydant très rapidement, il est nécessaire d'éliminer l'oxygène de l'air pour cette opération, et la liqueur devra être préparée avec de l'eau bouillie, refroidie sous un gaz inerte comme l'azote ou l'hydrogène, de préférence l'azote, parce qu'il est plus facile à maintenir dans les vases.

L'azote est purifié par passage dans la lessive de potasse, qui absorbe CO^2 , puis il passe sur trois spirales de cuivre chauffées et mesurant 20 centim. de longueur. Il est bon de faire précéder les spirales de cuivre de deux flacons contenant une liqueur alcaline d'hydrosulfite (50 gr. d'hydrosulfite de soude dissous dans 250 cc. d'eau et additionné de 40 cc. de lessive de potasse (500 KOH + 700 H^2O)).

Comme la teneur en eau du sulfate de cuivre ne correspond pas exactement à la formule $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, on en dissout un poids donné avec un excès d'ammoniaque, et l'on électrolyse un volume mesuré.

L'appareil de Kipp à hydrogène sera de préférence celui construit d'après F. Henz. On remplit l'appareil avec de l'eau distillée, de manière à chasser tout l'air ; on fait sortir l'eau du vase du milieu, tandis qu'on introduit HCl par le vase supérieur. Le gaz est lavé dans un flacon laveur avec de la potasse pour absorber H^2S , AsH^3 et CO^2 . Pour retenir les dernières traces d'oxygène, on intercale un flacon laveur avec une solution alcaline d'hydrosulfite et un tube en U avec $\text{Fe}(\text{OH})^2 + \text{KOH}$. Ensuite vient un tube à chlorure de calcium et un flacon laveur avec SO^4H^2 concentré dans le cas où l'on doit faire passer de l'hydrogène sec sur l'hydrosulfite sec. Lorsque l'appareil est monté, on pèse l'hydrosulfite de soude dans la fiole d'Erlenmeyer à deux tubulures complètement séchée puis on fait passer l'hydrogène ou l'azote pendant environ 20 minutes.

N. B.

Dosage de l'étain au moyen du bromate de potassium d'après H. Zschokke. — MM. FR. FICHTER et E. MÜLLER (*Chem. Zeitung*, 1913, p. 309). — Dans la teinture de la soie, la détermination de la teneur en étain de la solution de SnCl^2 joue un grand rôle, et H. Zschokke, de Bâle, a employé un procédé volumétrique qui lui donne depuis longtemps de bons résultats, mais qui n'a pas encore été décrit. Il est basé sur les réactions suivantes : le chlorure stanneux réduit le bromate en bromure en présence d'un excès d'HCl d'après l'équation : $3\text{SnCl}^2 + 6\text{HCl} + \text{HBrO}^3 = 3\text{SnCl}^4 + \text{HBr} + \text{H}^2\text{O}$ ou, en éliminant ce qui n'est pas essentiel, $3\text{Sn} \cdot + 6\text{H} + \text{BrO}^3 = 3\text{Sn} \cdot + \text{Br} + 3\text{H}^2\text{O}$. Lorsque tout le sel stanneux est changé en sel stannique et qu'on ajoute encore une goutte en excès de solution de bromate de potassium, s'il y a suffisamment d'HCl libre, l'acide bromique réagit sur l'acide bromhydrique en mettant du brome en liberté ;

celui-ci, en colorant la liqueur, indique la fin de la réaction $\text{HBrO}^3 + 5\text{HBr} = 3\text{Br}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$.

La condition à remplir pour ce dosage est la réduction complète de toutes les combinaisons stanniques, réduction qu'on peut obtenir avec l'aluminium et en évitant l'oxydation qui pourrait se produire au contact de l'air.

Les auteurs ont employé le mode opératoire suivant : 20 cc. d'une solution faiblement acide de chlorure stanneux ou stannique, contenant environ 5gr.95 d'étain par litre, sont introduits dans un ballon à fond rond avec 0gr.15 de fil d'aluminium coupé ; l'étain est précipité, et l'aluminium se dissout. On ajoute alors un mélange de 30 cc. d'HCl concentré et 20 cc. d'eau ; on ferme le ballon avec une soupape de Bunsen, et l'on chauffe lentement jusqu'à ébullition ; l'étain se dissout ; on laisse refroidir, et l'on titre avec le bromate de potassium.

N. B.

Séparation du cuivre, du tungstène et du molybdène. — M. W. D. TREADWELL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 402, d'après *Zeits. f. Elektrochemie*, 1913, p. 219). — On peut facilement séparer le cuivre du tungstène par électrolyse en solution ammoniacale si celui-ci est à l'état de tungstate. La séparation du molybdène n'est pas aussi simple, parce que le molybdate est facilement réduit par le courant et précipité à l'état d'hydroxyde. La méthode de Smith (séparation en solution cyanurée alcaline) est inapplicable d'après l'auteur. Par contre, on obtient un dépôt de cuivre exempt de molybdène si l'on ajoute à la solution ammoniacale un sulfite alcalin, qui facilite la précipitation du cuivre par réduction des sels cuivriques en sels cuivreux, sans réduire le molybdate ; il faut opérer avec une cathode rotative et interrompre l'électrolyse peu de temps après que la précipitation du cuivre est achevée.

E. S.

Dosage du chlorure stanneux et des chlorates par le bleu de méthylène. — M. F. W. ATACK (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, 1913, p. 9, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1913, p. 163). — Des solutions de chlorure stanneux, rendues fortement acides par HCl exempt de chlore, sont titrées dans une atmosphère d'acide carbonique avec une solution de bleu de méthylène N/50 (à 4gr. par litre) ; au-dessous d'une certaine concentration d'acide, aucune réduction du bleu n'a lieu. On ajoute un volume égal d'HCl à la solution à titrer.

L'antimoine, le fer, le zinc, le manganèse, le plomb, le bismuth et l'aluminium n'altèrent pas l'exactitude du dosage ; il n'en est pas de même pour le cuivre, le titane, le tungstène, le molybdène et le vanadium. La solution de bleu de méthylène

peut être titrée à l'aide du chlorure de titane (Knecht) ou en ajoutant une certaine quantité d'une solution de chlorate de potassium de titre connu (environ 0gr.7 par litre), puis réduisant le bleu de méthylène par le chlorure de titane, ce qui donne le titre de la solution de bleu de méthylène en fonction de l'oxygène de la solution de chlorate de potassium. Lorsque le chlorure de titane ne convient pas, le chlorure stanneux peut être employé. Lorsque la solution de bleu de méthylène est ajoutée lentement à une solution de perchlorate de potassium, une précipitation quantitative de perchlorate a lieu ; on filtre le précipité ; on le lave ; on le calcine et l'on pèse.

P. T.

Recherche du potassium par l'acide tartrique. — M. H. RECKLEBEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 375). — L'auteur critique le mode opératoire indiqué par L. W. Winkler (1). Si l'on n'observe pas exactement les conditions de concentrations voulues, il peut se faire que le bitartrate de potassium reste en solution ou que de l'acide tartrique reste indissous, donnant ainsi une réaction positive malgré l'absence de potassium. Si l'on doit faire un essai à blanc avec l'eau ou une solution de chlorure de sodium, la méthode perd tout son mérite de simplicité.

Il vaut mieux opérer comme suit : au liquide essayé, qui ne doit pas être trop dilué, on ajoute, à la température ordinaire, une solution assez concentrée de bitartrate de sodium. Si, au lieu de ce réactif, on veut employer un mélange d'acide tartrique et d'acétate de sodium, il faut faire attention que l'acide tartrique soit en excès et non l'acétate ; l'acide tartrique est assez soluble dans l'acétate de sodium en excès. Si, après avoir frotté doucement les parois du vase avec une baguette de verre, aucune cristallisation n'apparaît, on fait tomber le liquide adhérent à l'agitateur dans un verre de montre avec une goutte d'une solution à 10 p.100 d'un sel de potassium, et l'on agite jusqu'à apparition des cristaux ; on amorce alors la réaction avec ce qui adhère à la baguette.

Cette façon d'opérer est aussi simple que celle de Winkler, et, comme on n'a que des solutions, il n'y a pas à craindre de confondre des cristaux d'acide tartrique avec ceux de bitartrate de potassium.

E. S.

Dosage du potassium par la méthode au nitrite de cobalt. — M. F. H. MAC DOUGALL (*Journ. of amer. chemical Society*, 1912, p. 1684). — Dans la méthode habituelle, le composé jaune de nitrite double de cobalt et de potassium K^2NaCo

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 237.

$(\text{AzO}^2)^6 + x\text{H}^2\text{O}$ est porté à l'ébullition pendant plusieurs minutes avec un excès de solution de permanganate de potassium N/10 ; on ajoute alors SO^2H^2 dilué, de l'acide oxalique titré, puis du permanganate N/10 jusqu'à réapparition de la teinte rose pâle. Dans ces conditions, l'oxydation des nitrites se fait en milieu alcalin, et le facteur à appliquer à la solution de permanganate N/10 est 0gr.00071 de K par cc. L'auteur propose d'oxyder le nitrite en solution acide, en ajoutant en premier lieu SO^2H^2 dilué au précipité jaune et de produire ensuite l'oxydation avec le permanganate N/10 ; le facteur à appliquer dans ce cas est 0gr.000651 de K par cc. Dans une solution acide, le sel cobaltique formé se transforme en sel cobalteux avec mise en liberté d'oxygène, et, dans cette nouvelle méthode, la proportion de liqueur N/10 de permanganate à employer est plus grande que dans la première méthode, dans la proportion de 12 à 11 ; néanmoins, les résultats sont très comparables.

H. C.

Détermination de l'humidité. — MM. G. N. HUNTLY et J. H. COSTE (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1913, p. 62). — La quantité d'humidité contenue dans les produits commerciaux figure souvent dans les contrats de vente et d'achat, et les prix convenus tiennent compte de ce chiffre. Son dosage est donc très important.

A ce propos, nous rappellerons qu'au 8^e Congrès international de chimie appliquée, un sous-comité avait été chargé d'étudier le dosage de l'humidité dans les charbons.

Dans les laboratoires, d'une manière générale, on emploie soit l'étuve à eau, soit l'étuve à air ; les analystes se bornent le plus souvent à déterminer l'humidité par dessiccation en vase ouvert à des températures variant de 84 à 98° pour le bain-marie, et beaucoup plus élevée pour l'étuve à air chaud ; la perte de poids est comptée comme humidité, bien que des matières volatiles autres que l'eau puissent se dégager et que le produit puisse fixer l'oxygène de l'air.

Les méthodes employées pour la détermination de l'humidité peuvent être classées en directes et indirectes, avec une classe intermédiaire, dans laquelle, quoique l'eau contenue dans la substance ne soit pas pesée ou mesurée directement, un gaz tel que l'acétylène, l'hydrogène ou le méthane, dégagé par l'action de l'eau sur une substance ajoutée, permet de l'estimer indirectement.

Voici un résumé de ces différentes méthodes :

Méthodes directes. — I. Eau chassée par calcination, condensée dans une partie du tube de calcination et pesée directement (Penfield).

II. Substance chauffée dans un courant de gaz desséché ou dans

le vide, la vapeur d'eau étant recueillie dans le chlorure de calcium ou SO^2H^2 et pesée.

III. Substance mélangée avec un excès d'un liquide volatil non miscible, tel que le xylène; on distille, et l'eau est mesurée sous la couche d'hydrocarbure, avec ou sans corrections pour les solubilités relatives des deux liquides.

IV. Le produit est chauffé directement à 130° dans un récipient à haute pression; la vapeur d'eau dégagée est condensée et mesurée.

Méthodes gazonétriques. — V. La substance est mélangée avec du carbure de calcium; l'acétylène dégagé est mesuré.

VI. La substance est mélangée avec un dérivé halogéné de méthyl-magnésium dans un dissolvant sec et convenable. Le méthane dégagé est mesuré.

VII. La substance est traitée par le sodium. On mesure l'hydrogène dégagé.

Méthodes indirectes. — VIII. Détermination de la perte de poids par chauffage à une température définie ou indéfinie. C'est la méthode ordinaire.

IX. Exposition prolongée dans le vide, en présence de SO^2H^2 concentré, soit à la température ordinaire, soit à une température supérieure.

Par l'une ou l'autre de ces méthodes, la plupart des déterminations d'humidité requises dans la pratique peuvent être obtenues avec une exactitude suffisante, mais il se présente quelques cas où aucune d'entre elles n'est applicable; par exemple, pour le dosage de l'eau des silicates hydratés et des charbons.

I. La méthode de Penfield s'applique particulièrement à l'analyse des roches. Elle donne des résultats exacts en présence des carbonates ou des sels ferreux.

II. Cette méthode est largement appliquée. M. F. M. G. Johnson recommande l'alumine (séchée à chaud dans un courant d'air sec à la température de la flamme éclairante) comme absorbant l'eau aussi complètement que SO^2H^2 .

Comme gaz, on ne peut recommander l'air, particulièrement pour les charbons; l'acide carbonique ou l'azote, surtout ce dernier, seraient préférables.

Au Comité du Congrès international, il a été dit que la méthode de dessiccation à $104\text{-}107^\circ$ dans un courant de gaz pur d'oxygène paraît posséder un avantage considérable sur les autres procédés, en ce sens qu'il permet une dessiccation complète, sans qu'on ait à redouter une oxydation de la substance. En employant l'hydrogène, l'azote ou l'acide carbonique, la seule erreur possible serait la perte d'autres substances volatiles due à l'élévation de la température.

L'emploi du gaz d'éclairage, à moins qu'il ne soit soigneuse-

ment purifié, peut ne pas convenir, le charbon desséché pouvant avoir un certain pouvoir d'absorption pour les constituants du gaz d'éclairage.

III. La distillation avec un liquide non miscible (xylène) est convenable pour les beurres, les huiles, les goudrons et les charbons.

Ce procédé a cependant le défaut d'exiger une grande attention pendant la distillation, ce qui ne permet pas de conduire simultanément un grand nombre de dosages.

IV. Crosfield (*Journ. of Franklin Inst.*, 1914, p. 495) a proposé un appareil pour le dosage direct de l'humidité dans le charbon, appareil qui consiste en un tube à double enveloppe de vapeur à 230° Fahrenheit muni d'un tampon vissé à chaque extrémité. L'eau de 500 gr. de charbon est condensée avec les précautions convenables. Cet appareil présente l'avantage de permettre l'emploi d'un gros échantillon.

Allen et Jacobs ont conseillé la même méthode pour le pétrole et ses dérivés.

V. VI. VII. — Des trois méthodes gazométriques, la méthode aux composés halogénés du méthyl-magnésium est quantitative, mais le réactif est délicat à préparer, et, de plus, tous les groupes hydroxyle réagissent.

L'emploi du carbure de calcium a été suggéré par Dupré. On peut appliquer cette méthode à la cordite, à la laine, aux beurres, aux cacaos, aux chocolats et aux charbons.

Le traitement au sodium a été proposé par Allen et Jacobs pour la détermination de l'eau dans les pétroles. On doit éviter l'emploi de bouchons ou de joints en caoutchouc.

VIII. Nous trouvons ici la méthode générale avec laquelle on obtiendra des résultats corrects :

1° Si la température de l'étuve et la période de dessiccation sont suffisantes pour chasser toute l'humidité;

2° Si la substance ne réabsorbe aucune humidité avant la pesée;

3° Si aucune autre substance volatile que la vapeur d'eau ne se dégage;

4° Si aucune oxydation n'a lieu;

5° Si aucune absorption d'acide carbonique n'a lieu;

6° Si aucune modification chimique susceptible de produire de l'eau ne se produit à la température choisie.

Des modifications ont été apportées aux étuves afin d'obtenir une température uniforme de 100°. La porte est revêtue d'un garnissage d'ouralite ou d'asbeste, et l'air est introduit à sa partie inférieure après avoir traversé un tube de longueur suffisante pour amener sa température à 100 degrés.

Les irrégularités de température dans les étuves à air sont très grandes; on devrait les rejeter.

Les auteurs préconisent dans les étuves à double paroi un mélange de glycérine (73 p. 100 en poids) et d'eau avec réfrigérant à reflux.

Les poudres sèches étant hygroscopiques, il est important :

1° De peser la substance dans des vases qui, tout en offrant une grande surface, puissent être convenablement fermés pendant la pesée ;

2° D'employer un bon dessiccateur, ayant une grande surface de SO^+H^2 ;

3° De laisser le vase ouvert dans le dessiccateur pendant le refroidissement.

Dans la méthode indirecte, la possibilité qu'une substance puisse dégager d'autres matières volatiles introduit un élément d'incertitude dans les résultats. Par exemple, les engrais dégagent AzH^3 ou des amines volatiles. Les épices, les graines donnent des huiles essentielles. Des savons ou autres produits analogues dégagent de l'acide phénique, de la créosote, de la naphthaline ou du pétrole.

Le charbon fournit des gaz hydrocarbonés (Malher). Enfin l'action de l'oxygène de l'air sur certaines substances ne peut pas être négligée, par exemple, dans le cas de sels ferreux, d'huiles siccatives, de tourteaux d'huile de lin. Le charbon, particulièrement, lorsqu'il est finement pulvérisé, est très sensible à l'action de l'oxygène, surtout à haute température. La matière organique du charbon et le soufre des pyrites sont altérés. L'étuve à eau ne peut donc pas être employée dans ce but.

D'autre part, les mortiers, les savons et autres produits contenant des alcalis ou des terres alcalines absorbent de l'acide carbonique par ce procédé de dosage.

IX. Nous considérerons en dernier lieu l'exposition prolongée dans le vide en présence d'un agent desséchant. En opérant à la température ordinaire, ce procédé est applicable à un grand nombre de substances. A basse température et en l'absence de l'oxygène, l'oxydation n'a pas lieu.

Le vide doit être aussi parfait et la surface de SO^+H^2 aussi grande que possible. Avant la pesée, on fait rentrer de l'air sec dans la cloche.

La méthode au vide a été officiellement adoptée par le Comité international pour l'analyse des glycérines ; un vide de 1 millim. est spécifié, et la dessiccation est complète en 48 heures.

Les rapporteurs du Comité international sont arrivés aux conclusions et recommandations suivantes :

1° Il n'apparaît pas, jusqu'à présent, qu'un moyen existe pour distinguer analytiquement entre l'eau ajoutée, l'eau d'absorption, c'est-à-dire due à la concentration de l'eau à la surface des particules et l'eau de cristallisation ou l'eau de combinaison.

2° Il est probable que la distinction entre l'humidité et l'eau de

combinaison est de peu d'importance dans le cas du charbon, puisque, à la température ordinaire, sous pression réduite et en présence de moyens convenables pour réduire la tension de la vapeur d'eau à une quantité inappréciable (desséchants), et à une température de quelques degrés au-dessus du point d'ébullition de l'eau, les résultats ne diffèrent pas sensiblement ;

3° Les meilleurs résultats sont obtenus dans une atmosphère non oxydante ;

4° Le charbon est une substance très hygroscopique ; avant d'être séché, il doit être convenablement protégé dans le laboratoire contre les changements de température ou atmosphériques.

Les auteurs, vu la difficulté de doser exactement l'humidité dans les charbons, recommandent, lorsque c'est possible, spécialement dans le cas de charbons mouillés, de déterminer l'eau, après que l'échantillon a été soumis à un traitement mécanique préliminaire minimum (c'est-à-dire mélange soigné avec écrasement rapide des grenailles) ; cette détermination sera effectuée par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

1^{re} méthode. — Une portion exactement pesée de 100 à 500 gr. de charbon est étendue dans un plateau métallique et exposée pendant 24 heures au moins à l'atmosphère de la salle d'échantillonnage.

Le plateau est pesé de nouveau, et la perte de poids est calculée.

Le charbon est alors grossièrement pulvérisé, et l'eau est déterminée dans la portion pulvérisée par une des méthodes, 2, 3, 4.

2^e méthode. — La méthode au xylène du Dr Constant permet d'opérer sur le charbon original.

Pour le travail technique, le charbon sera desséché dans une étuve avec bonne circulation d'air pendant une heure entre 104 et 111°.

Deux prises de 1 gr. sont pesées entre des verres de montre bien ajustés ou dans un vase plat qui a été chauffé à la température de dessiccation et refroidi dans un exsiccateur.

On dessèche pendant 2 périodes d'une demi-heure et 1 heure respectivement, le couvercle étant enlevé pendant la dessiccation. A la fin de la période de refroidissement égale à celle du chauffage des vases vides, on pèse, et la perte est calculée. Le résultat le plus fort est le pourcentage d'humidité dans le charbon.

La température requise peut être obtenue par la vapeur de toluène (110° à 760 millim.) ou par la vapeur sous pression (906 à 1.100 millim.) ou par un thermostat électrique. Les auteurs rejettent toutes les étuves à air ou tous les systèmes dans lesquelles la température des parois est variable. Une alimentation d'air chauffé au préalable est préférable. Un simple chauffage sans courant d'air ne convient pas.

Lorsqu'on soupçonne qu'un charbon est très oxydable, ou que

Ies résultats de la demi-heure et de l'heure de dessiccation diffèrent notablement, on dessèche dans un courant d'acide carbonique ou d'azote à 109-111°.

Le dosage direct ou indirect peut être employé. Si le premier est choisi, il faut s'assurer de la siccité du gaz, qui doit ne contenir que des quantités d'oxygène inappréciables.

La méthode de dessiccation dans un courant de gaz inerte est préférable.

La dessiccation à poids constant dans le vide, en présence de SO^2H^2 , ne présente aucun avantage sur la méthode précédente ; elle est beaucoup plus lente.

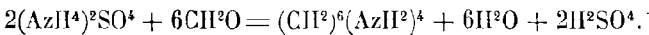
La méthode par chauffage dans le xylène bouillant, et mesurage de la quantité d'eau qui distille avec l'hydrocarbure, est bonne.

Le charbon sera toujours pesé en vase bien clos. Les creusets ne sont pas convenables pour le dosage de l'humidité.

Les exsiccateurs à SO^2H^2 concentré fréquemment renouvelé sont recommandés. Le chlorure de calcium, si on l'emploie, doit être recalciné avant d'être introduit dans l'exsiccateur. Si l'on emploie l'anhydride phosphorique, celui-ci doit être fréquemment agité. Les auteurs préfèrent SO^2H^2 .

P. T.

Procédé simple de dosage de l'ammoniaque dans les eaux résiduaires et de drainage. — M. S. KRAPIWIN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 198). — On peut éviter le déplacement de l'ammoniaque par la magnésie en recourant au procédé suivant, basé sur la réaction des sels ammoniacaux avec la formaldéhyde :



Il se forme de l'hexaméthylène-tétramine et un acide correspondant au sel ammoniacal ; la réaction est rapide et quantitative. La solution, neutre à l'origine, devient acide, et c'est cette acidité, qui correspond à la teneur en ammoniaque, qu'on titre avec une liqueur alcaline de concentration convenable et en présence de la phénolphtaléine. Pour appliquer cette méthode aux eaux résiduaires, il faut en éliminer CO^2 . L'ébullition demandant trop de temps, on précipite par le chlorure de baryum en milieu alcalin.

On mélange 100 cc. de l'eau à examiner, dans une fiole jaugée de 200 cc., avec 10 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 et 10 cc. de lessive de soude N/5 ; on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine ; on jauge à 200 cc. ; on agite vigoureusement et on laisse déposer ; le dépôt est rapide. Au bout de quelques minutes, on filtre ; on prélève 100 cc. ; on neutralise exactement avec HCl N/10, et l'on ajoute 5 cc. de solution de formaldéhyde à

40 p.100. Pour avoir cette solution presque neutre, on la conserve sur du marbre granulé dans une fiole fermée par un tube recourbé dont l'extrémité plonge dans l'eau. On titre avec la liqueur desoude N/20 : soit A le nombre de cc. employés. On verse encore 5 cc. de solution de formaldéhyde, et l'on titre de nouveau pour avoir la valeur *a*, qui représente l'acidité apportée par le réactif; cette acidité correspond habituellement à un volume de NaOH N/20 variant de 0cc.1 à 0cc.03. Le dosage demande 10 à 12 minutes.

E. S.

Dosage de l'ammoniaque et de l'azote. — M. KNU-BLAUCH (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 425). — L'auteur expose dans un long mémoire les observations faites après un grand nombre d'analyses de produits de l'industrie du gaz et du coke. En voici le résumé :

1. Pour la décomposition des matières organiques, on peut employer une quantité beaucoup moindre de SO^2H^2 et de mercure qu'on ne le fait ordinairement. Pour beaucoup de composés, l'addition de mercure n'est pas nécessaire; pour certains, cette addition est même nuisible, parce que la réaction est trop vive, et qu'alors la totalité de l'azote ne passe pas sous forme d' AzH^3 . Parmi ces derniers composés, on signale les sulfocyanures et les ferrocyanures; par contre, pour décomposer les cyanures doubles (par exemple $\text{Fe}^7\text{Cy}^{48}$), l'emploi du mercure est facultatif, mais non nécessaire.

2. De ce qui précède il résulte que, pour les dosages de l'azote dans les substances contenant des sulfocyanures, par exemple les masses d'épuration du gaz, on ne doit pas ajouter de mercure, tout au moins au début de l'attaque; il est même recommandé de faire agir SO^2H^2 d'abord à froid, en refroidissant la fiole; on chauffe ensuite doucement pendant 15 à 20 minutes, puis on fait bouillir pendant 10 minutes. Après avoir éloigné le brûleur, on ajoute environ 0gr.25 de mercure ou 0gr.05 d'oxyde de cuivre (CuO), et l'on fait bouillir jusqu'à décomposition complète. Les masses d'épuration doivent être préalablement desséchées à 50°-60°, pour pouvoir être broyées finement.

3. L'azote des composés signalés ci-dessus est facilement amené sous forme d' AzH^3 par calcination avec la chaux sodée; on peut donc avantageusement choisir ce procédé pour l'analyse des masses d'épuration; il permet d'opérer sur 2 à 3 gr.

4. L'auteur recommande, pour faire les attaques, un petit ballon de forme spéciale et de modèle déposé (constructeur Ströhlein, à Dusseldorf), qui peut être en verre ou en quartz. Ce ballon a une capacité de 225 à 250 cc., un col de 2 centim. 4 de diamètre; il porte au fond une sorte de petite panse de 8 cc. environ, dans laquelle se fait réellement l'attaque et qui permet de faire bouillir 7 cc. de SO^2H^2 sans s'exposer aux inconvénients que présente

l'emploi d'un ballon ordinaire. On attaque avec 7 à 12 cc. d'acide. Après refroidissement et dilution, le volume du liquide à distiller n'atteint que 50 à 60 cc. ; on achève l'opération dans le même ballon. Il suffit de distiller $\frac{1}{3}$ ou $\frac{2}{5}$ du liquide.

5. On peut décomposer les composés HgAzH^3 avec la poudre de zinc moyennant un excès convenable d'alcali ; cet excès dépend de la quantité de mercure employée ; il faut 6 p.100 de NaOH libre pour 1 gr. de Hg ; 4 p.100 pour 0 gr. 75 et 2 p.100 pour 0 gr. 25. Pour 60 cc., il suffit de 0 gr. 25 de poudre de zinc ; un excès est nuisible. Si l'on veut décomposer par H^2S , on emploie du foie de soufre (polysulfure) granulé, un grain de 0 gr. 6 pour 0 gr. 25 d'Hg.

6. La quantité d'ammoniaque retenue par le mercure est variable ; celui-ci en retient d'autant moins que le milieu est plus alcalin.

7. En somme, il faut, pour les substances riches en azote, neutraliser approximativement le produit de l'attaque, puis, en même temps que le bouchon, ajouter avec le sulfure le complément de NaOH sous forme solide ; si l'on emploie la poudre de zinc, on l'ajoute avant que le liquide soit alcalin.

8. Les conditions exposées en 5 étant bien observées, les dosages concordent parfaitement soit qu'on emploie la poudre de zinc, soit qu'on se serve du sulfure ; avec le zinc, on peut diluer encore moins, ce qui est intéressant avec les charbons riches en cendres.

9. Avec la poudre de zinc, il faut faire un essai à blanc ; on obtient facilement des réactifs exempts de AzH^3 , mais ceux-ci sont plus difficilement purs au point de vue des produits nitreux ; ceux-ci sont transformés en ammoniaque par le zinc.

Pour les faibles teneurs en azote et en titrant avec des liqueurs acides faibles, il faut toujours employer de l'eau distillée *neutralisée*. L'eau distillée préparée avec de l'eau exempte d' AzH^3 est toujours alcaline.

E. S.

Identification des fibres d'origine animale et végétale. — M. W. P. DREAPER (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, 1913, p. 78, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1913, p. 357). — Le réactif employé est obtenu en dissolvant 2 gr. de soudé caustique dans 30 cc. d'eau et ajoutant 2 gr. d'acétate de plomb dissous dans 50 cc. d'eau ; on fait bouillir jusqu'à éclaircissement ; on refroidit à environ 60°, puis on ajoute 0 gr. 3 de Magenta dissous dans 5 cc. d'alcool ; on complète 100 cc., et l'on filtre s'il est nécessaire.

Une portion du tissu est chauffée presque à l'ébullition dans cette solution pendant 2 minutes ; on lave ; puis on traite par l'acide acétique ou formique dilué ; après dessiccation, la soie est colorée en rouge, la laine en brun ou en noir ; le coton, la soie

artificielle et les autres fibres végétales ne se colorent pas Une solution de litharge dans la soude caustique peut être utilisée, en remplaçant le Magenta par l'acide picrique.

La soie artificielle est rapidement décelée en présence de la soie par cet essai.

L'essai de Lacompte peut être rendu plus rapide, tout en opérant en pleine lumière, en faisant bouillir l'étoffe pendant deux minutes avec une solution de 0gr.5 de nitrite de sodium dans 10cc. d'eau, à laquelle on ajoute quelques gouttes d'HCl. La fibre est alors introduite dans une solution alcaline de β -naphтол qu'on porte à l'ébullition.

La soie ordinaire prend une coloration rouge foncé, les soies Tussah ou les soies brutes une coloration brun-chocolat. Les fibres végétales restent incolores.

La soie Tussah peut être différenciée de la soie ordinaire par le réactif de Millon, qui donne une coloration brun foncé avec la soie Tussah et rouge avec la soie ordinaire.

Les soies Tussah dégommees se dissolvent en 30 secondes dans AzO^3H concentré bouillant, en donnant une solution plus colorée que la soie ordinaire.

P. T.

Dosage de l'acide sulfurique dans le vin. — M. C. VON DER HEIDE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 440). — Le dosage de SO^2H^2 , effectué par précipitation directe du sulfate de baryum dans le vin, donne des résultats plus faibles que si l'on opère sur les cendres ; on serait porté à croire le contraire, les matières organiques devant *a priori* réduire les sulfates en sulfures pendant la calcination ; en fait, on n'atteindrait pas, d'après l'auteur, la température nécessaire à cette réaction. La différence correspond en moyenne à 6 milligr. de SO^2H^2 pour 100 cc. de vin, mais peut varier de 3 à 13 milligr. Elle est due : 1° à une oxydation de l'acide sulfureux pendant la préparation des cendres ; 2° à la présence de composés sulfurés organiques, dont le soufre passe à l'état de sulfates à la calcination. Il n'y a pas lieu de mettre en cause l'apport du soufre par le gaz d'éclairage.

L'auteur recommande d'opérer comme suit :

1° Pour le dosage de SO^2H^2 sur le vin débarrassé de SO^2 . Un essai préalable fixe la quantité de solution de chlorure de baryum (1,27p.100) nécessaire à la précipitation.

On prépare, dans une fiole de 300 cc., 100 cc. d'eau et 10 cc. d'HCl à 10p.100 ; on chauffe à l'ébullition en faisant passer un courant de CO^2 pour déplacer complètement l'air ; on laisse couler dans une bouteille fraîchement débouchée 100 cc. de vin prélevés au moyen d'une pipette ; on fait bouillir pendant une demi-heure, puis on interrompt le courant de CO^2 en enlevant le barboteur, qui est soigneusement rincé. Le contenu de la fiole, qui est concentré à 100 cc., est transvasé dans un bécher de 300 cc.

et dilué à 150 cc.; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute la quantité de chlorure de baryum nécessaire, diluée avec 20 cc. d'eau bouillante; au bout de quelques minutes, on cesse de chauffer, et on laisse déposer au bain-marie pendant 4 à 12 heures suivant la quantité de précipité; on termine le dosage comme d'habitude.

2° Pour doser SO^4H^2 dans les cendres du vin, on en concentre en deux fois 100 cc. (50 cc. seulement si le vin contient plus de 0 gr. 1 de SO^4H^2 pour 100 cc. comme dans le dosage précédent), et l'on calcine. Les cendres, qui n'ont pas besoin d'être tout à fait blanches, sont reprises par l'eau et HCl ; on précipite comme ci-dessus la solution filtrée.

E. S.

Détermination de la viscosité des huiles d'éclairage.

— M. L. HEITCHEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 368, d'après *Petroleum*, 1913, p. 653). — Le viscosimètre d'Engler, comme tous les appareils conventionnels analogues, donne des valeurs qui dépendent plus de l'instrument même que de la viscosité spécifique. Cet appareil ne donne pas de résultats caractéristiques pour les différentes sortes de pétrole. Les formules de Poiseuille et Hagenbach donnent des valeurs exactes, mais la détermination d'après ces formules exige de longs tubes capillaires ou de plus grandes corrections. L'auteur a par suite choisi plusieurs tubes capillaires plus courts, placés parallèlement, ce qui permet d'avoir des chiffres de correction plus faibles, qu'on peut prendre sur des graphiques, des temps d'observation plus courts, des volumes plus grands et ainsi une influence relativement moindre de l'humectation. D'après les résultats annoncés, on pourrait calculer la composition volumétrique d'un mélange de divers pétroles connus d'après le poids spécifique, le test d'Abel et la viscosité. La méthode serait également applicable aux huiles de graissage en modifiant convenablement l'appareil.

L'étalonnage de l'appareil ne doit pas se faire directement à l'eau pour les viscosités élevées, mais avec un liquide épais, comme la glycérine, dont le rapport à l'eau est connu.

E. S.

Dosage des substances organiques dans les argilles.

— MM. P. EHRENBERG, C. DIEBEL et H. VECKENSTEDT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 408). — Les auteurs ont soumis à une étude comparative les méthodes suivantes : dosage du carbone par analyse élémentaire, combustion avec l'oxyde de cuivre ou l'amianté platiné; attaque par l'acide chromique en présence de SO^4H^2 et pesée de CO^2 recueilli; oxydation par le permanganate de potassium en milieu alcalin et titrage de la partie réduite.

L'analyse élémentaire donne, dans tous les cas, les chiffres les

plus élevés ; l'oxydation par l'acide chromique n'a donné que dans deux cas des résultats concordants avec ceux de la combustion ; enfin, le permanganate de potassium donne, dans tous les cas, des résultats encore plus faibles que l'attaque par l'acide chromique. La nature des substances organiques contenues dans les argiles paraît être assez variable, car les écarts ne sont pas constants. On sait, d'ailleurs, que l'oxydation par le permanganate de potassium n'est pas complète pour beaucoup de corps organiques. Les quantités, de carbone ainsi dosées, évaluées en humus, ne représentent jamais des quantités élevées et dépassent rarement 1p.100.

Les auteurs pensent qu'on ne peut pas rattacher à la présence de ces substances organiques dans les argiles leurs propriétés colloïdales.

E. S.

Évaluation de la qualité du papier. — M. KEENAN (*Chem. News*, 1913, p. 43, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*). — On peut évaluer la qualité des papiers à l'aide de la solution de Herzberg, dont il est utile de donner la composition. On prépare les deux solutions suivantes :

Solution A. — Chlorure de zinc	20 gr.
— Eau distillée	10 gr.
Solution B. — Iodure de potassium.	2gr.4
— Iode sublimé	0gr.4
— Eau distillée	5 gr.

qu'on mélange et qu'on conserve dans un flacon en verre brun. Une goutte de ce réactif, déposée sur la pâte à papier donne :

Une coloration rouge-vineux avec les fibres de coton ou de toile ;

Une coloration bleu pâle avec la pâte de bois à la soude ou au sulfite ;

Une coloration jaune ou jaune-gris-verdâtre avec la pâte de bois meulée.

On emploie fréquemment aussi une solution préparée selon la formule suivante :

Iode	1gr.15
Glycérine.	1 gr.
Iodure de potassium	2 gr.
Eau	20 gr.

Avec ce réactif, les fibres de coton, de toile, de chanvre blanchi et de ramie se colorent en brun ; la pâte de bois meulée, le jute, le chanvre de Manille prennent une couleur jaune ou jaune-brun ; les pâtes de bois chimiques, la paille et le spart ne sont pas altérés.

La solution de nitrate de calcium dans l'iodure de potassium n'absorbe pas l'humidité de l'air et n'altère pas les fibres. On la prépare de la manière suivante :

Solution A. — Nitrate de calcium cristallisé . . .	100gr.
— Eau distillée	50gr.
Solution B. — Iode	1gr.
— Iodure de potassium	5gr.
— Eau distillée	90gr.

On ajoute 3 cc. de la solution A à la solution B. Avec ce réactif, les fibres de toile sont colorées en rose avec une nuance brunâtre ; le bois meulé est coloré en jaune ; les fibres de bois au sulfite blanchies, en rose tendre ; celles non blanchies, en jaune pâle ; le peuplier à la soude, en bleu indigo ; les fibres de paille et le spart, en bleu.

Pour déceler le bois meulé, on emploie aussi une solution alcoolique de phloroglucine, qui donne une belle coloration rouge.

Pour faire cet essai, on verse, dans une capsule de porcelaine, deux parties de solution de phloroglucine à 2p.100 et une partie d'HCl ; on y plonge le papier à examiner.

Pour les papiers colorés en rose, on emploie le chlorhydrate de benzidine, qui donne, avec le bois meulé, une coloration orangé.

En Allemagne, on emploie le réactif de Wurster (solution aqueuse à 50p.100 de diméthylparaphénylènediamine), qui donne, avec le bois meulé, une coloration rouge foncé.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Introduction à la chimie des complexes. Théorie et systématique de la chimie des complexes minéraux, par G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL. 1 vol. de 480 pages. (Hermann et fils, éditeurs, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix 15 fr. — La question des complexes est toute nouvelle. Un exposé de la systématique de A. Werner avait été déjà publié par le célèbre professeur de Zurich sous le titre : *Neue Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. A. Werner y exposait ses idées personnelles sur le groupe de corps que MM. G. Urbain et A. Sénéchal ont appelés les *complexes parfaits*, et il s'efforçait de généraliser ses vues à l'ensemble des composés de la chimie minérale. Outre qu'une telle généralisation est plus que risquée, la théorie de Werner ne dépasse pas les cadres étroits et toujours trop rigides d'un système.

Le livre de MM. G. Urbain et A. Sénéchal a une portée plus haute. Les auteurs ont discerné trois genres de complexes : les complexes parfaits, les complexes imparfaits et les sels doubles proprement dits. Cette classification est justifiée par la différence de stabilité de ces diverses combinaisons au point de vue thermodynamique. Le chapitre relatif à la stabilité des complexes renferme un exposé simple et clair des principes de la thermodynamique ; on y trouve, au point de vue de la stabilité des composés chimiques, des idées entièrement originales. La constance de la valence ou de l'indice de coordination dans les complexes parfaits est présentée comme une conséquence du frottement chimique qui maintient ces corps dans l'état thermodynamiquement instable, mais chimiquement stable, que les auteurs appellent *l'état de contrainte chimique*.

C'est cette contrainte chimique qui permet le foisonnement des espèces d'éléments doués de faible électro-affinité, tels que le platine ou le cobalt (sels cobaltiques complexes), la multiplicité des cas d'isomérisie, etc... Comme dans la chimie du carbone, les réactions auxquelles ces corps donnent naissance sont des réactions de substitution. Ce sont là des caractères propres aux complexes parfaits, thermodynamiquement instables, puisque ces corps sont aisément décomposés sous l'action des catalyseurs.

A ces complexes parfaits s'appliquent sans réserve la systématique de A. Werner et ses nouvelles théories stéréochimiques complètement exposées dans la partie du livre consacrée aux complexes parfaits.

Les sels doubles proprement dits sont complètement dépourvus de contrainte chimique, aussi leur chimie est-elle celle de leurs constituants. A l'inverse des complexes parfaits, dont l'existence est une conséquence du frottement chimique, les sels doubles ne subsistent que dans leur zone de stabilité thermodynamique et obéissent sans réserve aux lois des phases. Les principes de la nouvelle systématique ne sont pas nécessairement applicables à ces sels doubles.

Les complexes imparfaits forment la transition entre les complexes parfaits et les sels doubles. Ce sont des sels doubles dont les réactions d'équilibre thermodynamique s'établissent lentement, ce qui est le cas des sels de chrome, qui font l'objet d'un chapitre spécial.

Les principes de la systématique de A. Werner restent applicables aux complexes imparfaits, mais d'importantes réserves sont nécessaires, ainsi que le montrent les auteurs.

La partie du livre consacrée aux complexes imparfaits est conçue à un point de vue didactique complètement original. Les auteurs ont montré que la constitution de ces corps est mise en relief, moins par leurs propriétés purement chimiques que par leurs propriétés physico-chimiques. Ils ont montré en particulier, dans le cas des sels de cuivre (cuivreux et cuivriques), qu'à l'aide d'un petit nombre de principes, on peut reconstituer mathématiquement toute la chimie de ces sels. Sous cet angle, la chimie apparaît, non comme une accumulation de faits exigeant une mémoire considérable, mais comme une science rationnelle véritable. Ce chapitre donne une idée de ce que pourra être la science chimique tout entière dans un avenir encore éloigné.

Il est impossible en quelques lignes de donner une image précise des idées personnelles qui sont exposées par MM. G. Urbain et

A. Sénéchal et qui ne dépassent jamais les strictes limites de la science la plus positive.

L'impression qui se dégage de la lecture du livre des complexes, c'est qu'il existe désormais une complète unité entre les trois aspects didactiques de la chimie : chimie organique, chimie minérale et chimie physique.

Entre les jeux de formules exclusifs de la première et les théories mathématiques de la dernière, le livre de MM. G. Urbain et A. Sénéchal jette un pont qui constitue, pour la chimie toute entière, et plus spécialement pour la chimie minérale, un progrès considérable.

Ce livre s'adresse à tous ceux qui s'intéressent au développement de la science chimique et à la philosophie générale des sciences. C'est aussi un livre d'avant-garde, indiquant non seulement aux jeunes chercheurs une voie nouvelle pleine d'avenir, mais encore explicitement de nombreux sujets de recherches expérimentales et théoriques.

Traité de chimie minérale, par H. ERDMANN. T. II : *Etude des métaux*, 1 vol. de 330 pages. (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 10 francs. — La première partie de l'ouvrage d'Erdmann a été favorablement accueillie en France, et ce succès est légitime. On trouve, en effet, dans cet ouvrage, des indications dignes de confiance sur les propriétés des corps, l'origine minéralogique des substances, des notions sur leurs propriétés thérapeutiques ou toxiques, leur importance dans la vie quotidienne, leurs applications diverses, et aussi des renseignements statistiques aussi complets que possible sur leur production et leur valeur commerciale. Quant au côté historique, il occupe une étendue importante, car on ne trouve pas moins de 900 noms cités.

Les principes exposés dans l'*Introduction à la chimie*, que l'auteur a développés avec une grande envergure, se rapportent aussi bien au tome second qu'au tome premier.

L'auteur a divisé les métaux en sept classes. L'étude de chaque classe débute par les caractères communs aux métaux de cette classe et se termine par des généralités sur les combinaisons des métaux de la classe étudiée.

Nous signalerons particulièrement, dans l'ouvrage, l'étude sur les flammes colorées et les spectres des métaux ; les développements que l'auteur a donnés aux terres rares et particulièrement au radium, à la métallurgie des métaux les plus importants, tels que l'aluminium, le fer et l'or, enfin le très important chapitre intitulé : *Généralités sur les propriétés des éléments et de leurs combinaisons*.

L'auteur ne partage pas l'opinion encore très répandue que les gaz nobles et les métaux des terres rares ne trouvent pas place dans le système périodique.

Les découvertes les plus récentes ont confirmé le bien fondé du tableau spiral que l'auteur a donné (appendice III). La concordance est telle que, si un élément s'écarte du trait de la courbe, c'est l'indice certain d'une détermination inexacte du poids atomique (par exemple pour le néoytterbium Yb).

L'ouvrage est accompagné de trois beaux spectres colorés d'une exactitude absolue.

Il contient le développement de toutes les matières enseignées dans les Facultés. C'est un excellent livre pour la préparation à la licence et à l'agrégation, et bien des chimistes y trouveront des renseignements qu'ils auraient de la peine à trouver dans des ouvrages plus étendus.

Notions fondamentales de chimie organique, par Ch. MOUREU, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris. 1 vol. de 380 pages. (Gautier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 9 francs. — Conçue dans le même esprit que les précédentes, la quatrième édition de cet ouvrage a été très soigneusement mise au courant des derniers travaux. Une large place y est faite aux réactions catalytiques, ainsi qu'aux méthodes de synthèse basées sur l'emploi des composés organo-métalliques. Les principales réactions provoquées par la lumière et les rayons ultraviolets y sont également décrites.

Entre autres additions intéressantes, mentionnons celles qui ont trait à la stéréochimie : composés actifs sans atomes asymétriques, inversion de Walden.

Les renseignements historiques abondent, et le texte est émaillé d'un grand nombre de noms propres et de dates, avec de courts exposés à propos des principales questions.

L'ouvrage se termine par un index alphabétique très complet. Malgré le caractère général du livre, cet index, tant est grande la variété dans les exemples choisis, ne comprend pas moins de douze cents mots.

Les élèves des Facultés des sciences, des Ecoles de médecine et de pharmacie, du P. C. N., de l'École polytechnique, de l'École normale supérieure, de l'École centrale, de l'Institut agronomique, etc., trouveront dans ces *Notions fondamentales* un guide précieux pour leurs études de chimie. Il leur permettra de suivre avec fruit, et sans jamais perdre pied, cours et conférences, et aussi de comprendre immédiatement et sans difficulté les Traités proprement dits et jusqu'aux mémoires originaux.

Tabelle der wichtigsten organischen Verbindungen geordnet nach Schmelzpunkten (*Table des principales composés organiques classés d'après leur point de fusion*), par Dr R. KEMPF, de Berlin. 1 vol. de 255 pages. (Fried. Vieweg et Sohn, éditeurs à Brunswick). Prix : 8 marks 80, relié toile.

L'ouvrage de R. Kempf donne la nomenclature des combinaisons organiques qu'on rencontre le plus souvent, classées d'après leur point de fusion ; cette liste comprend environ 2.500 composés ; elle commence à -184° avec le méthane et se termine à $+419^{\circ}$ avec l'oxamide. L'indication du point de fusion est complétée par celles de la couleur, du point d'ébullition avec la pression correspondante ; du nom ordinaire, de la formule de constitution abrégée, de la référence au travail original dans lequel le point de fusion a été donné et de la citation de l'article intéressant dans le dictionnaire classique de Beilstein. On peut donc, dès qu'on connaît le point de fusion d'un

produit étudié, déterminer presque à coup sûr sa nature en consultant la table de Kempf, ou tout au moins restreindre le champ des recherches à un très petit nombre de corps. Ajoutons que ces indications générales sont complétées par des explications spéciales toutes les fois que des phénomènes particuliers accompagnent la fusion ou l'ébullition.

Les nouvelles tables fournissent donc très ingénieusement au chimiste des renseignements qui permettent l'identification des corps par des moyens rapides et n'exigeant la mise en œuvre que de très faibles quantités de substance. Leur utilité est donc indispensable, et nul doute qu'elles ne trouvent le meilleur accueil dans tous les laboratoires.

E. S.

L'additivité des propriétés diamagnétiques et son utilisation dans la recherche des constitutions, par P. PASCAL. 1 brochure de 26 pages. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 1 franc.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

INGÉNIEUR CHIMISTE licencié ès sciences, connaissant fabrication des produits citriques et tartriques, cherche situation. Excellentes références. — Ecrire au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, aux initiales J. P. . .

CHIMISTE ancien directeur d'usine, chef de fabrication, 18 ans de pratique en stéarinerie, savonnerie, huilerie, distillation de glycérine, cherche situation. Excellentes références. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales L. V.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la solubilité et l'insolubilisation de la silice en solution chlorhydrique, nitrique et sulfurique,

Par MM. MAX WUNDER et A. SULEIMANN.

Depuis longtemps déjà, M. Duparc et un certain nombre de ses élèves s'occupent de l'étude des méthodes analytiques concernant les silicates. Pour nous rendre compte du degré d'exactitude dans la détermination de la silice, nous avons fait nos essais autant que possible dans les mêmes conditions que celles où l'on se trouve dans l'analyse des silicates. Généralement on opère en solution chlorhydrique ; mais en présence d'une quantité considérable de manganèse, on doit se servir de l'acide nitrique, pour pouvoir, dans la suite, lors de la séparation du manganèse d'avec les autres éléments des deuxième et troisième groupes, employer la méthode au chlorate de potassium, qui fournit les meilleurs résultats (1).

Dans d'autres analyses, surtout dans celle de produits obtenus au four électrique, et dans beaucoup d'analyses de minerais, on fait, pour obtenir la désagrégation, une fusion au bisulfate de potassium. Le résidu qui reste sur le filtre après la reprise par l'eau acidulée à l'aide de SO_2H^2 est considéré comme silice et pesé directement. Voici les raisons pour lesquelles nous avons entrepris la comparaison entre l'action de ces trois acides.

1. *Insolubilisation de la silice.* — (a) HCl. — La désagrégation des silicates se fait par une fusion au carbonate de sodium ; la masse fondue est reprise par l'eau ; on acidule ensuite par l'acide chlorhydrique ; on évapore à siccité au bain-marie ; on dessèche dans un bain d'air à 110° , afin de déshydrater la silice ; on reprend par l'acide dilué ; on filtre ; on lave et l'on pèse la silice ainsi obtenue. Si l'on admet pour ces corps une teneur moyenne de 50p.100 de SiO_2 et si l'on opère sur des prises de 1 gr., on se trouve en présence de 0gr.50 environ de silice. C'est donc la quantité que nous avons prise pour nos essais. Dans le principe, nous avons opéré avec de la silice délivrée comme pure dans le commerce, mais nous avons toujours des pertes provenant des impuretés renfermées dans ces produits.

Pour avoir de la silice pure, et par conséquent un point de

(1) Thèse de Mlle Günther (Genève, 1912).

départ absolument sûr, nous avons dû la préparer nous-mêmes en partant d'une solution de silicate de soude à 10p.100, que nous avons traitée directement par HCl concentré. La silice gélatineuse ainsi obtenue a été lavée, d'abord avec de l'acide dilué, puis avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'on n'obtient plus aucune réaction des eaux de lavage avec une solution de nitrate d'argent.

La masse a été calcinée dans une petite capsule en platine, puis pulvérisée dans un mortier d'agate et recalcinée jusqu'à poids constant. La silice préparée de cette manière était absolument pure.

Pour nos essais, nous avons pesé environ 0gr.50 de silice dans un creuset en platine ; nous l'avons mélangée avec environ 6 gr. de Na^2CO^3 (quantité employée pour les analyses de silicates), et nous l'avons fondue sur un bon bec Téclu jusqu'à ce que la masse fût absolument limpide et transparente, c'est-à-dire jusqu'à ce que toute la silice fût transformée en silicate de sodium. Le gâteau obtenu a été repris par l'eau, ce qui a donné une solution limpide qui a été acidulée par HCl concentré ; on a évaporé à siccité au bain-marie et desséché ensuite à 110° dans un bain d'air, jusqu'à disparition de toute odeur acide (en général 2 heures suffisent) ; on a humecté avec 5 cc. d'HCl concentré ; on a ajouté 50 cc. d'eau bouillante et l'on a décanté ; on a lavé à l'aide d'HCl dilué, en mettant 17 fois 1 cc. d'HCl et 50 cc. d'eau.

Finalement la silice a été portée sur le filtre, et l'on a achevé le lavage par de l'eau bouillante ; on a calciné et pesé.

Le filtratum a subi encore une fois le même traitement et fourni ce que nous appelons la *petite silice*

Toutes les opérations ont été effectuées en vases de platine, propriété de M. le professeur Duparc, que celui-ci a bien voulu mettre à notre disposition ; qu'il nous soit permis ici de l'en remercier sincèrement.

Une série de ces essais nous a donné les résultats suivants :

Les pertes en silice, pour 11 essais, étaient calculées en p.100 : 1,16 ; 0,95 ; 0,74 ; 0,42 ; 0,51 ; 0,81 ; 0,20 ; 1,52 ; 0,40 ; 1,02, ce qui donne une moyenne de $\frac{824}{41} = 0,73$ p.100 de silice perdue.

Pour les petites silices, nous avons obtenu :

0,95 ; 0,70 ; 0,84 ; 0,32 ; 0,51 ; 0,61 ; 0,70 ; 0,20 ; 1,30 ; 0,31 ; 1,22, soit une moyenne de $\frac{766}{41} = 0,70$ p.100 de petite silice.

On obtient donc la totalité de la silice, mais il faut absolument faire la double évaporation.

Nous avons fait plusieurs essais en évaporant plusieurs fois à siccité avant la première filtration, sans obtenir de différence sensible.

(b) AzO^3H . — Le traitement par AzO^3H est identique à celui décrit pour HCl ; il a donné les résultats suivants (les chiffres précédés du signe + indiquent un excès de silice) : 1,10 ; 0,10 ; + 0,03 ; + 0,20 ; 0,19 ; 0,19 ; 0,10 ; 0,04 ; + 0,06 ; + 0,10, soit en moyenne $\frac{1,72 - 0,41}{10} = 0,13p.100$.

Pour les *petites silices*, on a obtenu :

1,10 ; 0,60 ; 0,30 ; 0,80 ; 0,38 ; 0,50 ; 0,60 ; 0,32 ; 0,18 ; 0,10,

soit en moyenne $\frac{488}{10} = 0,49p.100$.

Ici nous constatons un excès de silice de $0,49 - 0,13 = 0,36p.100$. Cela provient, d'une part, de ce qu'il est difficile de constater le moment où la silice est bien lavée ; d'autre part, de ce qu'une certaine quantité d'acide est retenue par la silice. A la calcination, cet acide peut se décomposer et se recombinaer avec la silice pour la transformer en silicate de soude, tandis que le chlorure de sodium retenu éventuellement dans les essais précédents aurait distillé sans décomposition. En tout cas, la quantité de *petite silice* n'est pas plus grande que celle trouvée avec l'acide chlorhydrique ; donc l'insolubilisation en solution nitrique se produit tout aussi bien que celle en solution chlorhydrique.

(c) SO^4H^2 . — Avec SO^4H^2 , nous ne pouvions pas évaporer à siccité. Nous avons chauffé jusqu'à dégagement de vapeurs blanches ; après le premier traitement, nous avons constaté les pertes suivantes : 2,6 ; 4,4 ; 2,9 ; 4,5 ; 2,6 ; 4,4 ; 2,2 ; 4,1,

soit en moyenne $\frac{277}{8} = 3,46p.100$.

La *petite silice* obtenue dans le second traitement a donné :

3,0 ; 4,3 ; 1,0 ; 4,8 ; 2,9 ; 4,9 ; 2,0 ; 5,7,

soit en moyenne $\frac{296}{8} = 3,70p.100$.

Nous obtenons un excès de silice de $3,70 - 3,46 = 0,24p.100$. Dans le premier traitement, les pertes sont énormes, mais elles sont compensées par la *petite silice*.

II. *Solubilité de la silice*. — Les essais ont été faits avec de la silice gélatineuse obtenue par décomposition du silicate de sodium par HCl concentré ; on a lavé à fond, d'abord par HCl dilué, puis par l'eau bouillante ; l'humidité a été enlevée aussi com-

plètement que possible à l'aide d'une trompe aspirante, et la masse ainsi obtenue a été conservée dans un flacon fermant hermétiquement. Nous avons toujours mis 1 gr. de cette silice dans une capsule en platine avec 150 cc. de l'acide considéré, et toujours aussi, dans une seconde capsule, la même quantité d'acide seul.

(a) HCl. — 1° On a fait digérer pendant deux heures au bain-marie 1 gr. de $\text{Si}(\text{O}^2\text{H})^4 + 50$ cc. d'HCl + 100 cc. d'eau: on a filtré sur un filtre Schleicher et Schull n° 549; 50 cc du filtratum ont été évaporés dans une capsule tarée et ont fourni, après calcination, un résidu de 0gr.003, ce qui fait une solubilité de 0gr.12 par litre.

Cinq essais ont donné le même résultat.

En prenant les mêmes quantités de produits, mais en effectuant la digestion à 18°, pendant 12 heures, nous avons obtenu un résidu de 0gr.0015, soit une solubilité à 0gr.03 par litre.

2° Nous avons pris 1 gr. de $\text{Si}(\text{O}^2\text{H})^4 + 75$ cc. d'HCl et 75 cc. d'eau.

Après digestion au bain-marie, nous avons obtenu un résidu de 0gr.007, soit une solubilité de 0gr 14 par litre.

Après digestion à 18°, le résidu a été de 0gr.0015, soit une solubilité de 0gr.03 par litre.

3° Nous avons opéré avec 1 gr. de $\text{Si}(\text{O}^2\text{H})^4 + 100$ d'HCl et 50 cc. d'eau.

Après digestion au bain-marie, nous avons obtenu un résidu de 0gr.0165, soit une solubilité de 0gr.33 par litre.

Après digestion à 18°, le résidu a été de 0gr 0025, soit une solubilité de 0gr.05 par litre.

Les essais 1° ont été répétés avec de la silice préparée en décomposant le silicate de sodium par AzO^3H et par SO^4H^2 , et nous avons obtenu absolument les mêmes résultats.

(b) AzO^3H . — 1° On a fait digérer 1 gr. de $\text{Si}(\text{O}^2\text{H})^4 + 50$ cc. d' $\text{AzO}^3\text{H} + 100$ cc. d'eau.

Après digestion au bain-marie, on a obtenu un résidu de 0gr.005, soit une solubilité de 0gr.10 par litre.

Après digestion à 18°, on a obtenu un résidu de 0gr 001, soit une solubilité de 0gr.02 par litre.

2° On a fait digérer 1 gr. de $\text{Si}(\text{O}^2\text{H})^4 + 75$ cc. d' $\text{AzO}^3\text{H} + 75$ cc. d'eau.

Après digestion au bain-marie, on a obtenu un résidu de 0gr.004, soit une solubilité de 0gr.08 par litre.

Après digestion à 18°, on a obtenu un résidu de 0gr.0015, soit une solubilité de 0gr.03 par litre.

3° On a fait digérer 1 gr. de $\text{Si}(\text{O}^2\text{H})^4 + 100 \text{ cc. d'AzO}^3\text{H} + 50 \text{ cc. d'eau}$.

Après digestion au bain-marie, on a obtenu un résidu de 0gr.002, soit une solubilité de 0gr.04 par litre.

Après digestion à 18°, on a obtenu un résidu de 0gr.0015, soit une solubilité de 0gr.03 par litre.

Ces expériences prouvent qu'avec AzO^3H la solubilité est plus faible qu'avec HCl ; d'autre part, cette solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide.

(c) SO^4H^2 . — Pour l'acide sulfurique, nous n'avons fait qu'une seule série d'essais avec 50 cc. d'acide et 100 cc. d'eau, et nous avons toujours obtenu les mêmes résultats. Une plus forte concentration de l'acide détruit le filtre, et, si l'on filtre sur la laine de verre ou sur l'amianté, les résultats obtenus ne peuvent plus être comparés aux précédents.

Après digestion au bain-marie, nous avons obtenu un résidu de 0gr.001, soit une solubilité de 0gr.02 par litre.

Après digestion à 18°, le résidu obtenu a été de 0gr.002, soit une solubilité de 0gr.04 par litre.

(Travail exécuté dans le laboratoire de chimie analytique du professeur D^r L. Duparc, de l'Université de Genève).

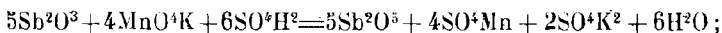
Dosage rapide de l'antimoine et de l'arsenic dans les plombs antimonieux et les alliages antifric-tion,

Par M. L. BERTHAUX.

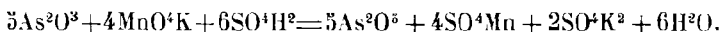
Principe de la méthode. — Attaquer l'alliage par SO^4H^2 concentré et bouillant; après refroidissement, étendre l'acide de son volume d'eau; agiter, puis doser As + Sb avec une solution de permanganate de potasse, qu'on fait couler dans le liquide bouillant jusqu'à coloration rose persistante.

L'arsenic est distillé d'autre part et dosé par l'iode.

Les réactions sont les suivantes :



et :



Avantages. — Cette méthode, en l'absence du fer, permet le dosage de As et Sb en 1 heure 1/2 environ. En présence du fer, on peut doser Sb, As et Fe en 2 heures environ. Elle peut s'appliquer très facilement sur 5 gr. ou même sur 10 gr. de matière; ce qui permet d'obtenir un échantillon plus moyen et aussi une

plus grande précision dans l'analyse. Elle est destinée à remplacer avantageusement la méthode au chlorure stanneux.

Influence des autres métaux. — La présence de l'étain, du bismuth et du zinc, même en quantité importante, ne gêne pas la réaction. Il en est de même pour le cuivre, si la coloration du sulfate de cuivre n'est pas assez forte pour masquer celle du permanganate de potasse.

Le fer, s'il s'en trouve, est dosé comme antimoine. Si la matière analysée en contenait une quantité appréciable, il faudrait le doser comme il est dit plus loin et retrancher du chiffre d'antimoine le chiffre du fer $\times 1,0714$.

Réactifs nécessaires. — SO^4H^2 concentré exempt de chlore.

HCl chimiquement pur.

AzH^3 à 22° Baumé exempt de bases pyridiques.

MnO^2K (solution titrée à 5gr.7 environ par litre).

SO^4Fe chimiquement pur cristallisé et pulvérisé.

Sulfate d'ammoniaque (solution à 50p.100).

Sulfocyanure de potassium (solution à 10p.100).

CO^2NaH (solution saturée).

Iode (solution préparée en dissolvant 3gr.3 d'iode dans l'iodure de potassium et un peu d'eau, étendre à 1 litre, puis fixer le titre avec une solution d'acide arsénieux).

H^2S gazeux et en solution dans l'eau.

H^2O^2 pure à 10 volumes.

Dosage de As + Sb. — Attaquer de 1 gr. à 10 gr. d'alliage par SO^4H^2 (1) dans un ballon à distiller l'arsenic (2); porter progressivement à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à ce que le soufre déposé au début de l'attaque, sur les parois du vase, ait complètement disparu (3), puis laisser refroidir; ajouter une quantité d'eau égale à la quantité d'acide sulfurique employé, et cela avec précaution, afin d'éviter toute projection; chauffer pendant un instant à l'ébullition, puis, dans la solution bouillante, ajouter le permanganate de potasse jusqu'à coloration rose persistant même après nouvelle ébullition.

Le nombre de cc. de KMnO^4 trouvé \times par le titre *en fer* de

(1) Pour 1 gr. d'alliage, employer 20 cc. de SO^4H^2 à 66° Baumé.

» 2	»	25	»	»
» 3	»	30	»	»
» 4	»	35	»	»
» 5	»	40	»	»
» 10	»	60	»	»

(2) Ballon en verre de Bohême à fond plat de 400 à 500 cc., à très large ouverture.

(3) SO^2 qui se forme pendant l'attaque disparaît lui aussi complètement. Condition importante.

ce dernier $\times 1,0714 = \text{As} + \text{Sb}$, calculés en Sb, contenus dans la prise d'essai.

Remarque. — Pour des quantités d'alliage dépassant 1 gr., la fin de la réaction est un peu délicate à saisir, le précipité de sulfate de plomb ne se colorant pas ; il faut le laisser déposer pendant quelques instants pour juger de la coloration du liquide (1) ; on peut encore ajouter un léger excès de KMnO_4 , laisser déposer le sulfate de plomb et en déterminer l'excès en comparant avec une quantité connue de KMnO_4 , qu'on fait tomber dans un égal volume d'eau placée dans un vase semblable.

Dosage de l'arsenic. — La partie de l'alliage qui a servi au dosage de $\text{As} + \text{Sb}$ est additionnée de 15 gr. de sulfate ferreux ; on monte l'appareil à distillation comme dans la figure indiquée dans un précédent article (2) ; on ajoute, par le tube à boule T, 150 cc. d' HCl à 22° Baumé ; on distille l'arsenic et on le dose par l'iode.

La quantité d'arsenic trouvé $\times 1,6$ donne la quantité d'antimoine à retrancher du chiffre d'antimoine + arsenic (calculé en Sb) précédemment obtenu pour avoir Sb contenu dans la prise d'essai.

Dosage du fer. — Attaquer de 1 à 5 gr. d'alliage par SO_4H^2 concentré, comme il est dit à propos du dosage de As et Sb ; laisser refroidir ; étendre de 4 à 5 fois son volume d'eau ; soumettre à l'action d'un courant de H_2S pendant 1/2 heure ; filtrer ; laver avec une solution de H_2S additionnée de sulfate d'ammoniaque ; faire bouillir le liquide filtré pour chasser H_2S ; peroxyder le fer au moyen de H_2O_2 et le précipiter par l'ammoniaque ; redissoudre le fer dans SO_4H^2 étendu et chaud, et le doser colorimétriquement dans la solution étendue au moyen du sulfo-cyanure de potassium (3).

Détermination du pouvoir diastastique des extraits de malt,

Par M. A. MONNIER,
Professeur à l'Université de Genève.

Les extraits de malt employés pour les usages thérapeutiques doivent être préparés exclusivement avec du malt, et leur valeur dépend principalement de leur teneur en amylase.

(1) La fin de la réaction est comparable à celle qu'on observe lors du dosage du manganèse par la méthode de Volhard.

(2) Voir « Analyse du nickel industriel », par L. BERTIAUX (*Annales de chimie analytique*, 1913, t. XVIII, p. 382). Voir aussi *Analyse des métaux*, par A. HOLLARD et L. BERTIAUX, 2^e édition, p. 117-58 et 133-70.

(3) Si la prise d'essai contient plus de 2 milligr. de fer, étendre la solution sulfurique à un volume connu et en prendre une partie aliquote.

Le procédé le plus généralement employé pour la détermination du pouvoir diastasique des malts de brasserie est le procédé de Lintner, qui consiste à mettre en contact des quantités variables d'une infusion de malt avec une solution d'amidon soluble, puis de déterminer la quantité de sucre formé au bout d'un temps donné.

Cette analyse s'effectue de la façon suivante : on dispose, sur un support, une série de dix tubes à essais, dans lesquels on a versé d'abord 10 cc. d'une solution d'amidon soluble à 2p.100, puis, respectivement. 0cc.1, 0cc.2, 0cc.3, ... 4 cc. d'une infusion à 5p.100 du malt à examiner ; on agite et on laisse en contact pendant une heure à la température du laboratoire ; on introduit dans chaque tube 5 cc. de liqueur de Fehling, puis les tubes sont placés dans un bain-marie qui est porté à l'ébullition et dans lequel ils sont maintenus pendant 8 minutes.

Après avoir laissé déposer le précipité de sous-oxyde de cuivre, on cherche le tube dans lequel la solution est exactement décolorée. Lintner admet que le pouvoir enzymotique est égal à 100 si la réduction est complète dans le premier tube, c'est-à-dire si 0cc.1 de l'infusion de malt a saccharifié en une heure une quantité d'amidon suffisante pour réduire 5 cc. de liqueur cupro-alkaline. Si la solution n'est décolorée exactement que dans le cinquième tube, le pouvoir diastasique sera $\frac{100}{5} = 20$, et ainsi de suite.

Ayant été chargé d'effectuer des analyses d'extraits de malt et d'en déterminer le pouvoir diastasique d'après cette méthode, j'ai dû apporter au procédé de Lintner quelques modifications, afin de le rendre applicable aux produits commerciaux. En effet, ces extraits étant formés essentiellement de sucres réducteurs, il est nécessaire de tenir compte du pouvoir décolorant que le produit à examiner peut exercer sur la liqueur de Fehling.

Dans ce but, je prépare une solution à 5p.100 de l'extrait à analyser ; sur cette solution, je dose le maltose. Supposons que 50 cc. du réactif aient été décolorés par 10 cc. de la solution d'extrait de malt. Chaque dixième de cc. réduit 0cc.5 de liqueur cupro-potassique.

On introduit alors, dans une série de tubes, la solution d'amidon, comme il a été indiqué ci-dessus ; on ajoute respectivement dans ces tubes 0cc.1, 0cc.2, etc., de la solution de malt, puis 5 cc. de liqueur de Fehling, plus un excédent de ce réactif, calculé d'après la teneur du liquide en sucres réducteurs.

Reprenant l'exemple ci-dessus, on a :

1 ^{er} tube,	0cc.1	de sol. d'extrait	+ 5cc.5	de liq. de Fehling	(5cc. + 0cc.5).
2 ^e tube,	0cc.2	»	+ 6cc.	»	(5cc. + 1cc.)
3 ^e tube,	0cc.3	»	+ 6cc.5	»	(5cc. + 1cc.5)
10 ^e tube,	1cc.	»	+ 10cc.	»	(5cc. + 5cc.)

De cette façon, il y a dans chaque tube un excédent de réactif, qui sera exactement décoloré par les sucres réducteurs préexistants dans la solution à examiner.

Après ébullition, on laisse reposer, et l'on détermine celui des tubes dans lequel la réduction est complète. Si c'est le septième tube, par exemple, le pouvoir diastasique sera égal à $\frac{100}{7}$, soit 14,3. Si la décoloration n'est complète dans aucun des tubes, on prépare une seconde série d'essais avec des quantités de solution d'extrait comprises entre 1cc.1 et 2cc.

Pour s'assurer de l'exactitude des résultats, on opère par comparaison avec des tubes témoins, dans lesquels on remplace l'amidon par l'eau distillée et dans lesquels on verse seulement l'excédent de liqueur cupro-potassique, calculée d'après la quantité d'extrait introduite; on s'assure, après ébullition, que la réduction est complète dans tous les tubes.

La température exerçant une influence manifeste sur la saccharification de l'amidon par l'amylase, il est important d'opérer toujours à la même température. Dans mes essais, j'ai maintenu mes tubes à une température constante de 18°.

La méthode n'est pas applicable aux extraits de malt très pauvres en diastase; mais de tels produits doivent être considérés comme mal préparés.

L'obtention d'extraits de malt riches en diastase est une opération minutieuse et difficile à exécuter, l'enzyme étant détruit sous l'influence d'une température élevée. Or, la valeur de ces produits, comme aliment de régime, résidant principalement dans leur action enzymologique, ils ne devraient être vendus qu'accompagnés d'une garantie relativement à leur teneur en diastase.

À cet égard, il serait préférable de remplacer l'indice de Lintner, qui est absolument empirique, par un chiffre qui indiquerait, par exemple, la quantité de maltose produite par 100 gr. de l'extrait, aux dépens de l'amidon, en une heure et à la température de 18°.

Sachant que 5cc. de liqueur de Fehling sont exactement décolorés par 0gr.0389 de maltose, on déduit que 10 gr. d'un extrait présentant un pouvoir diastasique de 100, d'après Lintner, produiraient en une heure 77gr.8 de sucres réducteurs.

On remplace alors dans le calcul 400 par 77,8 ; si la solution cupro-potassique est réduite dans le sixième ou le septième tube, par exemple, on divise 77,8 par 6 ou par 7 et l'on obtient ainsi un chiffre représentant le nombre de grammes de maltose formé par 10 gr. de l'extrait, dans les conditions de l'expérience.

Il reste à déterminer ce qu'on doit considérer comme un extrait riche ou pauvre en amylase. Dans ce but, j'ai analysé les différents extraits de malt qu'on rencontre dans le commerce.

Pour deux ou trois de ces produits, la réduction a été complète entre le quatrième et le sixième tube ; pour d'autres, entre le quinzième et le dix-neuvième ; mais la plupart de ces extraits sont restés presque sans action sur l'amidon.

J'estime que les extraits dont 10 gr. produisent de 10 à 16 gr. de maltose peuvent être considérés comme très riches en diastase, ce qui correspond de 12,5 à 20, comme indice de Lintner ; ceux qui produisent de 5 à 10 gr. de maltose sont relativement riches ; enfin, au-dessous de 3 gr., on pourrait admettre que le pouvoir diastasique est trop faible et que le produit n'a pas été bien préparé.

Méthode de dosage de l'azote organique,

Par M. LAURENT SLIZEWICZ,

Licencié-ès-sciences, ingénieur-chimiste (I. C. M.).

En 1907, M. Ronchèse publiait, dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, un procédé de dosage de l'azote ammoniacal et de l'azote total dans l'urine à l'aide du formol (1).

L'aldéhyde formique neutralisée, ajoutée à l'urine neutralisée, transforme les sels ammoniacaux en hexaméthylène-tétramine et en acides libres ; on dose l'acidité, et l'on en déduit la quantité d'azote préalablement combinée aux acides.

Pour l'azote total, on le transforme en sulfate d'ammoniaque par la méthode de Kjeldahl, puis on prend une partie du liquide ainsi obtenu, qu'on neutralise par la soude à 50 p. 100, puis par la soude diluée, et l'on continue comme précédemment.

Si l'attaque a été faite avec SO^{II}_2 et le mercure, une partie de l'azote peut se combiner au sulfate de mercure pour donner du turbith ammoniacal et échapper ainsi au dosage.

En 1910, le même journal publiait une méthode dans laquelle l'attaque de l'urine était effectuée à l'aide de SO^{H}_2 et de quel-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 366.

ques gouttes de chlorure de platine servant de catalyseur. Le procédé est exact, mais l'attaque est très longue et dure souvent de trois à quatre heures.

Pour éviter cette perte de temps, on peut employer le mode d'attaque de M. Denigès à l'oxalate de potasse et SO^4H^2 . Dans ces conditions, la durée de l'attaque n'est plus que d'une à deux heures ; elle est très complète et permet, en continuant par l'aldéhyde formique, de doser l'azote total en très peu de temps.

Nous avons procédé par cette méthode au dosage de l'azote dans quelques composés organiques :

C'est ainsi que l'urée nous a donné 46,56p. 100 d'azote au lieu de 46,66.

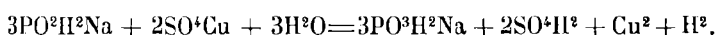
De la poudre de corne (engrais) nous a donné 13,67p.100 d'azote, au lieu de 13,37 par l'attaque au mercure et distillation.

Si ce mode d'attaque par la méthode de Denigès est rapide pour les composés d'origine animale, il n'en est plus de même pour les composés végétaux, et en particulier pour les alcaloïdes.

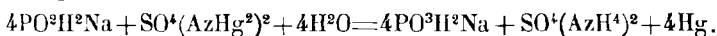
Il faut alors avoir recours au mode d'attaque d'Arnold et Wedemer par SO^4H^2 , P^2O^5 , Hg, SO^4KH et SO^4Cu anhydre.

Dans ce cas, le dosage par le formol ne peut être effectué comme précédemment, puisque nous avons ici une cause d'erreur : $\text{SO}^4(\text{AzHg}^2)^2$ non décomposable par le formol et SO^4Cu colorant la solution en bleu et empêchant d'apercevoir le virage du liquide.

Pour éliminer le cuivre, on se sert de l'hypophosphite de soude, qui, en solution sulfurique étendue, précipite le cuivre d'après la réaction :



De même le turbith ammoniacal est décomposé par l'hypophosphite suivant la réaction :



En effet, 0gr.50 de turbith ammoniacal (1), dissous dans SO^4H^2 et traité par l'hypophosphite de soude à l'ébullition pendant une demi-heure, a donné 2,98p 100 d'Az au lieu de 2,91. On élimine ainsi rapidement Cu et Hg.

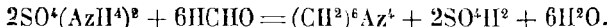
Mode opératoire (alcaloïdes). — On prend de 0gr.5 à 4 gr. de substance, suivant sa richesse en azote, et l'on chauffe avec 30 gr. de SO^4H^2 , 3 à 4 gr. de P^2O^5 et 1 gr. de Hg ; au bout d'un

(1) Mode de préparation, voir Würtz, t. II, p. 362.

quart d'heure, on ajoute un mélange de 4 à 5 gr. de SO^4K^2 avec 0gr.5 de SO^4Cu anhydre. La destruction dure d'une demi-heure à deux heures suivant le corps traité.

On laisse refroidir à l'air, puis on active le refroidissement par immersion dans l'eau ; on ajoute 150 cc. d'eau et 5 à 6 gr. d'hypophosphite de soude ; on fait bouillir pendant une demi-heure ; Cu et Hg se précipitent ; le liquide devient blanc ou légèrement ambré ; on décante dans un flacon jaugé de 200 cc. ; on prend 10, 20 ou 30 cc. de ce liquide, qu'on neutralise d'abord par la soude concentrée, en présence de la phénolphaléine, jusqu'à virage au rose, puis on revient en arrière avec SO^4H^2 dilué, et finalement on neutralise exactement avec la soude N/20.

On prend, d'autre part, 20 cc. de formol étendu d'eau et neutralisé ; on fait le mélange, et l'on dose l'acide libéré avec la soude N/20. On a la réaction connue :



Mais il faut faire subir au nombre de cc. trouvé une correction due à la neutralisation de SO^4H^2 en présence du sel ammoniacal, correction que Ronchèse a évalué à 1/30 de la valeur de l'azote.

L'azote contenu dans la prise d'essai sera donc :

$$\left(\text{N} + \frac{\text{N}}{30} \right) \frac{0,7}{1000}$$

N étant le nombre de cc. de NaOH N/20.

C'est ainsi que la caféine monohydratée donne, après une attaque d'une heure, 26,95 au lieu de 26,41 d'azote p. 100 ; la différence peut provenir d'une déshydratation partielle du corps.

Le sulfate basique de quinine officinal exige une attaque de deux heures et donne 6,14p.100 d'Az au lieu de 6,29.

Que l'erreur soit en plus, comme pour la caféine, ou en moins, comme pour le sulfate de quinine, elle provient, non pas du dosage par le formol, mais du mode d'attaque, qui, comme le fait observer Würtz, n'est pas parfait et donne le plus souvent une quantité d'azote supérieure à celle contenue dans le corps.

Dans tous les cas, le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl plus ou moins modifiée s'affranchit ainsi de la distillation, qui est souvent une opération longue et ennuyeuse et qui se trouve alors remplacée par une méthode plus rapide, plus exacte et ne nécessitant aucun appareil.

Analyse des laits altérés,

Par M. A. GASCARD,

Professeur à l'École de médecine de Rouen, pharmacien des Hôpitaux,

Ayant eu l'occasion d'analyser des laits saisis depuis plus de 6 mois et profondément altérés, j'ai utilisé le procédé décrit par MM. A. Kling et Paul Roy (1) en évaporant toutefois le liquide au bain-marie sans l'aide du vide. Cette méthode est d'une application assez pénible; la filtration du liquide, l'épuisement du coagulum, la destruction sulfurique sont des opérations longues.

On peut la simplifier en utilisant la solubilité du coagulum dans SO^4H^2 ($D = 1,825$), comme cela se pratique avec l'acido-butyromètre de Gerber.

Après essai de quelques dissolvants de la matière grasse, j'ai adopté le benzène (benzine cristallisable privée de thiophène par le procédé de MM. Haller et Michel (*Bulletin Soc. chim.*, 1896, XV, p. 1065).

Voici la manière d'opérer :

1° Peser la bouteille bouchée; soit P son poids; la déboucher avec précaution; prendre la réaction du liquide;

2° Verser la totalité de l'échantillon dans une éprouvette graduée bouchée à l'émeri; soit v le volume qu'il occupe;

3° Prendre un volume de SO^4H^2 ($D = 1,825$) sensiblement égal à v (compris entre v et $0,8 v$); l'ajouter par fractions dans l'éprouvette et se servir des dernières portions pour rincer la bouteille (2). Celle-ci, complètement vide, est pesée avec son bouchon après qu'on l'a fait sécher; soit p le poids obtenu;

4° Rendre homogène le mélange de lait et d'acide en imprimant un mouvement circulaire à l'éprouvette *débouchée*, car il y a élévation de température et dégagement de gaz; puis, l'éprouvette étant bouchée, agiter jusqu'à disparition de toute partie solide; laisser refroidir pendant deux heures environ;

5° Ajouter 100 cc. de benzène (pour un échantillon d'un quart de litre); agiter pendant quelques minutes; laisser reposer jusqu'au lendemain;

6° Prélever, à l'aide d'une pipette, 10 cc. de solution benzénique *limpide*; les verser dans une capsule tarée; laisser le ben-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 215.

(2) Il arrive quelquefois, notamment avec les échantillons bichromatés conservés en flacons blancs à la lumière, qu'une partie du produit adhère fortement au verre; pour la détacher, il suffit de s'aider d'un agitateur ou de perles de verre.

zène s'évaporer à l'air, puis porter à l'étuve (1); soit b le poids du résidu abandonné;

7° Lire le volume V occupé par le mélange acide; en prélever, à l'aide d'une pipette, 50 cc., qu'on introduit dans un ballon de verre d'Iéna, pour doser l'azote total (2); après avoir chauffé pendant quelques minutes, lorsque le liquide ne mousse plus, ajouter 5 cc. de SO^4H^2 et un globule de mercure; doser l'azote par la méthode ordinaire; soit a le poids d'azote trouvé pour les 50 cc.

Matière grasse. — La quantité de matière grasse, pour la totalité de l'échantillon, sera :

$$\frac{b \times 100}{10 - \frac{b}{d}},$$

formule dans laquelle d représente la densité du beurre. J'ai vérifié que, pour toutes les dilutions, le volume de la solution benzénique est pratiquement la somme des volumes du benzène et de la matière grasse. Admettons 0,9 pour la densité d ; la quantité de beurre pour 100 gr. de lait sera donnée par la formule :

$$\frac{b \times 90}{9 - b} \times \frac{100}{P - p}.$$

Pour calculer la teneur en matière grasse du litre de lait, il faut connaître la densité du lait. Nous avons bien le poids $P - p$ et le volume v , mais ce volume n'est qu'approximativement connu, parce qu'il y a de la mousse à la surface du lait fermenté, et la lecture de v est incertaine. On adopte une densité moyenne 1033, et le poids de la matière grasse du litre devient :

$$B = \frac{b \times 90}{9 - b} \times \frac{1033}{P - p}.$$

Matière azotée totale. — Le poids d'azote, étant a pour 50 cc., sera, pour un litre de lait :

$$A = \frac{a \times V}{50} \times \frac{1033}{P - p}$$

et le poids de matière azotée totale sera : $A \times 6,39$.

(1) Prendre une capsule de platine, de verre ou de porcelaine (pas de capsule de nickel); le résultat obtenu varie un peu avec la durée du séjour à l'étuve. Une heure est suffisante.

(2) Ce prélèvement ne présente aucune difficulté; la pointe de la pipette étant plongée dans la solution acide, il suffit, pour chasser le benzène, de souffler légèrement jusqu'à ce qu'une bulle d'air se dégage et d'aspirer ensuite.

Le procédé est d'une grande simplicité ; est-il suffisamment précis ? Les principes en solution dans le liquide sulfurique se partagent entre celui-ci et le benzène, de telle sorte que ce dissolvant doit renfermer la presque totalité de la matière grasse, plus quelques autres principes, et que, dans la solution sulfurique, il doit rester un peu de matière grasse, selon son coefficient de partage.

Pour déterminer la valeur de ces causes d'erreurs, j'ai cherché dans le benzène la présence de l'azote et de l'acide sulfurique.

La recherche de l'azote par la méthode de Kjeldahl, sur 25 cc. de benzène chargé de beurre, a donné un résultat absolument négatif, à la distillation comme au réactif de Neissler.

La recherche de SO^4H^2 a été faite un grand nombre de fois sur la matière grasse abandonnée par le dissolvant. Celle-ci était agitée avec de l'eau chaude et, dans le liquide filtré, le chlorure de baryum donnait un léger trouble, représentant une quantité de SO^4H^2 négligeable, à condition d'attendre que le benzène fût limpide lors du prélèvement des 10 cc.

J'ai dosé la quantité de SO^4H^2 qui pouvait passer dans le benzène soit à l'état libre soit à l'état de dérivé sulfoné. Pour cela, la matière grasse abandonnée par ce dissolvant a été fondue avec la potasse, et le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryte. J'ai trouvé ainsi, exprimé en SO^4H^2 et rapporté au litre de lait : 0gr.023 pour le lait bichromaté et 0gr.09 pour le lait non bichromaté gardé depuis plus de six mois (1).

D'autre part, pour rechercher la matière grasse restant dans le liquide sulfurique, on a agité ce dernier une deuxième fois avec le quart de son volume de benzène neuf. Les quantités de matières dissoutes, rapportées au litre de lait, ont varié de 0gr.03 à 0gr.13 pour les laits bichromatés et ont atteint 0gr.7 pour les laits gardés depuis six mois et n'ayant reçu aucun antiseptique. Dans ce dernier cas, la matière dissoute par le benzène était à peu près exclusivement formée d'acide butyrique, provenant vraisemblablement de la fermentation du lactose.

Au fond de la solution sulfurique, on voit un dépôt blanchâtre produit pendant le refroidissement et formé de cristaux de sulfate de calcium ; ces mêmes cristaux se rencontrent à la surface de séparation du benzène et de l'acide. Afin de rechercher si ces

(1) J'ai constaté que la matière grasse qui se sépare dans les butyromètres de Gerber renferme aussi de l'acide sulfurique : une trace à l'état soluble dans l'eau, une quantité notable après fusion avec le carbonate de potasse. J'ai opéré sur la matière grasse décantée, après séjour à l'étuve, et filtrée au papier.

cristaux retenaient de l'azote, j'ai fait le dosage de l'azote parallèlement sur 50 cc. de solution limpide et sur 50 cc. de solution recueillie en promenant la pointe de la pipette sur le fond du récipient, de façon à prendre le plus possible du dépôt. J'ai obtenu 29,2 et 29,07 pour un lait qui avait donné 29,7 à l'état frais 8 mois auparavant.

Les différentes causes d'erreurs que nous venons de signaler sont donc négligeables.

Sur une méthode directe du dosage de la gomme pure dans le caoutchouc brut,

Par M. PONTIO.

Nous avons lu avec intérêt une note de MM. Marquis et Heim sur une méthode de dosage de la gomme pure dans le caoutchouc brut (1).

La technique préconisée par ces deux auteurs est basée sur l'observation suivante : une dissolution chloroformique d'un caoutchouc brut, en présence d'acide sulfurique concentré, mélangé à la liqueur dans des proportions déterminées, laisse déposer intégralement la gomme qu'elle contient, sous l'action d'un liquide précipitant, l'alcool.

La description de leur méthode est précédée d'appréciations personnelles sur celles parues jusqu'à ce jour, sauf cependant sur les méthodes indirectes ou par différence, dont il n'est pas fait mention, probablement parce que ce sont les seules qui sont adoptées d'une façon générale par les laboratoires officiels et industriels et qui donnent des garanties suffisantes, en attendant une méthode directe, qui soit à la fois sûre, simple et rapide.

Nous avons donc à parler aujourd'hui de la méthode nouvelle qui nous est présentée, comparée à celles que MM. Marquis et Heim trouvent défectueuses et qui sont :

1^o Les méthodes par précipitation de leurs solutions chloroformique, benzénique ou autres ;

2^o Les méthodes qui consistent à transformer la gomme en dérivés bromés ou nitrés.

Des premières, nous n'en retiendrons qu'une, la meilleure à notre avis, parce que mieux étudiée, celle de Fendler, qui consiste à dissoudre le caoutchouc brut dans l'éther de pétrole d'abord, puis dans le benzol (la reprise par le benzol a été une addition à son premier procédé) ; à séparer les impuretés d'une

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 43.

part, puis à doser sur parties aliquotes les résines et la gomme pure, celle-ci par précipitation à l'aide de l'acétone.

Nous avons dit en son temps ce que nous pensions de cette méthode. Nous lui reprochons ce que nous reprochons à toutes celles qui ont pour point de départ une dissolution dans des solvants à point d'ébullition plus ou moins bas : éther sulfurique, éther de pétrole, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, benzine cristallisable, chloroforme, etc.

Ces produits ne dissolvent entièrement le caoutchouc qu'à une condition ; c'est que celui-ci soit fraîchement précipité ou de préparation récente ; plus le caoutchouc est nerveux et de préparation ancienne, plus il résiste à l'action de ces agents.

D'autre part, la manipulation de ces liquides volatils est la cause d'erreurs souvent très appréciables.

On ne peut donc songer à prendre en considération toute méthode qui aurait pour base l'emploi exclusif de l'un ou l'autre de ces solvants, qui laissent intacte la gomme polymérisée, celle-ci comptant au même titre que la première pour l'évaluation de la valeur marchande.

MM. Marquis et Heim sont partis, ainsi qu'il est dit dans leur note, d'un produit fraîchement préparé et purifié par dissolution dans l'éther, mais nous avons peine à croire que ces auteurs aient appliqué leur méthode, que nous nous proposons d'examiner en détail dans un prochain article, à une série de caoutchoucs bruts d'origine, particulièrement du Para. Ils n'ignorent cependant pas que, pour certaines sortes, et des meilleures, la dissolution n'est que partielle et, par conséquent, ne se prête pas à un dosage total de la gomme du produit mis en œuvre.

Payen, que nous pouvons considérer comme le père de la chimie du caoutchouc, avait déjà observé que ce produit n'était que partiellement soluble dans les dissolvants ordinaires.

Pour lui, cet hydrocarbure était constitué par deux parties, l'une facilement soluble, qu'il appela *partie molle*, l'autre plus résistante, qu'il dénomma *partie fibreuse*. Cette partie fibreuse n'est pas autre chose que de la gomme polymérisée, qui n'existe pas dans le caoutchouc fraîchement coagulé ou précipité.

Si, au lieu de se servir des solvants volatils, on emploie les homologues de la benzine (toluène, xylène, cymène, etc.), la dissolution sera d'autant plus complète et plus rapide que le point d'ébullition du solvant se rapprochera du point de fusion du caoutchouc, et les filtrations à chaud se feront avec facilité. Il suffit, dès lors, de faire évaporer la solution en consistance sirupeuse, au besoin sous pression réduite, et de précipiter soit

par l'alcool absolu, soit par l'acétone, en ayant soin de verser lentement la solution gommeuse dans l'alcool ou l'acétone, mais non le précipitant dans la gomme. Ce procédé est très simple et aussi exact que ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour pour le remplacer. On peut également, par ce moyen, contrôler les résultats obtenus avec les méthodes indirectes.

Quant aux procédés ayant pour but de transformer la gomme en dérivés bromés ou nitrés, la majorité de ceux qui les ont essayés ont dû les abandonner, faute de n'avoir pu obtenir, le plus souvent, des résultats concordants, ou parce que le *modus operandi* présente des difficultés d'exécution trop grandes.

Cependant à mon avis, la méthode de Budde, par sa technique remarquablement simple et commode, mieux étudiée, pourrait bien devenir la méthode de l'avenir.

Dosage rigoureux de l'extrait sec dans les vins et les boissons fermentées,

Par M. Ph. MALVEZIN,
professeur aux laboratoires Bourbouze.

Tous ceux qui ont eu à s'occuper d'analyse de vins ou de boissons fermentées connaissent les difficultés qu'on rencontre lorsqu'on désire obtenir un dosage exact des matières fixes.

On détermine généralement l'extrait par évaporation à 100°.

Or, « suivant les circonstances de l'opération, la quantité de liquide soumis à l'évaporation, la température de chauffe, la forme, la dimension et la nature du vase évaporatoire ou de la capsule, on peut obtenir, avec un même vin, autant de résultats différents » (Blarez).

Le même auteur ajoute : « Il est difficile, même impossible, de saisir le moment où l'opération est terminée, car elle ne se termine pour ainsi dire pas ».

« Tous ces faits démontrent que l'expression d'*extrait sec*, pour un vin, est tout à fait arbitraire et qu'il est nécessaire d'indiquer comment il est obtenu. Le vin, en effet, renferme des corps dont le point d'ébullition est nettement inférieur à 100° et d'autres pour lesquels il est supérieur, mais ces derniers sont, les uns altérables à 100° et, par conséquent, se détruisent et perdent de leur poids, tandis que d'autres possèdent une tension de vapeur qui n'est pas négligeable (glycérine) et disparaissent en partie à cette température lorsqu'elle est longtemps maintenue » (BLAREZ, *Vins et spiritueux*, p. 96, 97 et 98).

Un autre mode de détermination de l'extrait consiste à évapo-

rer le vin dans le vide. Or M. Blarez a observé que, si l'on pèse l'extrait au bout de quatre jours, comme on le recommande, on *n'a pas un poids exact et constant*, car si, la pesée faite, on replace la capsule sous la cloche à vide pendant deux jours et qu'on pèse de nouveau, on constate toujours une diminution de poids.

D'autre part, M. P. Pacottet s'exprime ainsi à la page 474 de son ouvrage *Vinification* : « Les résultats obtenus ainsi à chaud et à froid diffèrent totalement. Cela tient à ce qu'à côté de corps qui s'évaporent complètement, comme l'eau, l'alcool, les acides volatils, d'autres, tels la glycérine, sont entraînés partiellement dans l'évaporation de l'eau à 100° ».

Théoriquement, l'extrait obtenu dans le vide n'a pas les mêmes inconvénients que celui obtenu par le procédé à 100°, toute la glycérine devant rester, mais, malgré cet avantage, qui à mon avis n'en est pas un, *la glycérine ne devant pas en réalité faire partie de l'extrait sec*, la méthode du vide sec a assez d'autres inconvénients, et, en particulier, sa lenteur, pour qu'elle soit inapplicable dans la majorité des cas.

Cela est si vrai qu'on en revient, faute de mieux, à la méthode à 100°, qui, elle, élimine *plus ou moins* de glycérine suivant une foule de circonstances et est, pour ce fait, d'une inexactitude notoire. En outre, elle exige souvent beaucoup de temps.

La glycérine étant la cause principale des inconvénients signalés, j'ai pensé qu'il serait préférable de l'éliminer préalablement.

Pour arriver à ce résultat, j'ai adopté une méthode qui comporte trois phases :

1° *Concentration sous pression réduite* ;

2° *Extraction de la glycérine* ;

3° *Obtention de l'extrait sec déglycériné* ;

Concentration sous pression réduite. — On effectue cette opération par distillation dans le vide, qui, convenablement conduite, ne doit pas laisser se produire d'entraînement.

Extraction de la glycérine. — Elle se pratique dans le même appareil que celui qui sert à l'opération précédente et par entraînement à l'aide de la vapeur dans le vide.

Obtention de l'extrait sec déglycériné. — Cette dernière opération se pratique toujours dans le même appareil au bain-marie sous pression réduite.

L'appareil qui sert à ce dosage se compose :

1° D'un petit matras à fond plat A, dont la partie plane doit

être très réduite. Le matras doit en outre être d'un volume de 100 à 150cc. et de préférence muni d'un brise-mousse ;

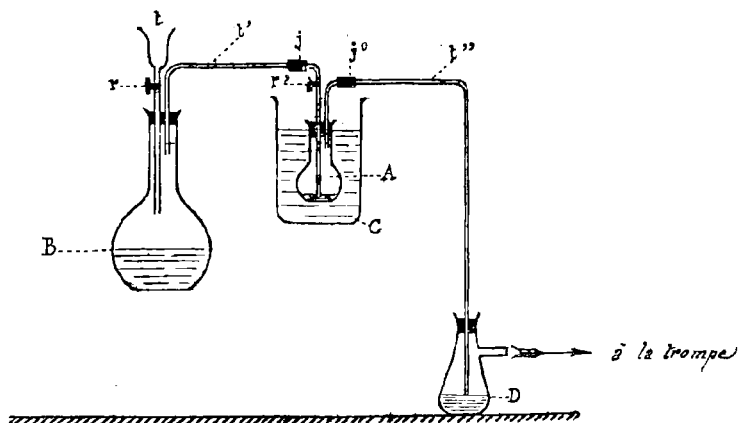
2° D'un matras B, d'une contenance de 500cc., en verre de Bohême épais comme A ;

3° D'un vase de verre ou de métal formant bain-marie ;

4° D'un tube à robinet *t* ;

5° D'un tube *t'*, deux fois coudé et coupé en *j*, où existe un joint en caoutchouc à vide ;

6° D'un tube *t''*, abducteur, avec un joint comme ci-dessus en *J'*.



Mode opératoire. — On mesure exactement 50cc. de vin dans un matras jaugeé, et l'on en introduit environ la moitié dans le matras A ; on ferme le robinet *r'*, et l'on raccorde avec la trompe à vide ; on chauffe le vase C vers 75-80° en commençant, puis on élève progressivement la température jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à ce que le contenu de A devienne pâteux. A ce moment, on arrête le vide ; on introduit en A le reste des 50cc. de vin, et l'on recommence l'opération comme il vient d'être dit.

Lorsqu'on a de nouveau obtenu la consistance pâteuse, on chauffe le matras B, qu'on a préalablement réuni à A ; B entre en ébullition. On continue ainsi à faire passer le courant de vapeur en A, qui est, lui aussi, chauffé à l'ébullition par l'intermédiaire de C, pendant *une heure*.

Au bout de ce temps, *toute la glycérine est éliminée* ; il ne reste plus qu'à dessécher l'extrait contenu en A. Pour cela, on ferme *r'* ; on continue à faire le vide et à chauffer C à l'ébullition pendant environ 10 minutes.

Lorsque l'extrait apparaît *bien sec en A*, on le pèse.

Soit :

P le poids trouvé (1) ;

p la tare de A vide.

(P — p) donne le poids d'extrait sec déglycériné en grammes par litre.

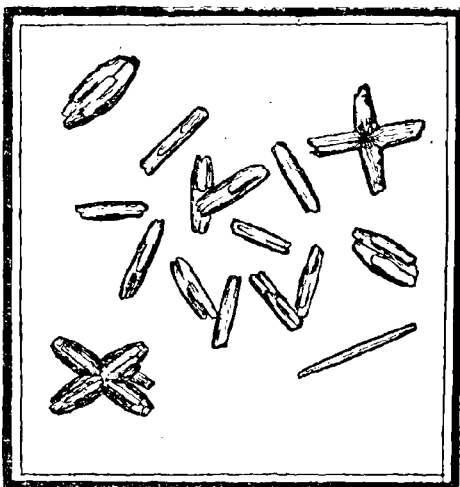
Cette méthode est très précise ; elle peut être appliquée dans n'importe quel laboratoire et ne demande qu'un peu de soin pour donner une précision qu'on n'obtient pas dans le dosage de l'extrait sec des vins par les procédés ordinaires.

En outre, le dosage de l'extrait sec déglycériné est plus rationnel que le dosage actuel. Aussi je propose de substituer cette méthode assez simple et surtout très exacte aux méthodes employées jusqu'ici.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle réaction microchimique de l'acide sulfurique libre et des sulfates. — M. DENIGES (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1913). — Les réactions microchimiques de SO_3H^2 libre ou salifié sont peu nombreuses. M. Denigès en propose une qu'il est facile de réaliser et qui repose sur l'emploi d'un réactif constitué par une solution légèrement nitrique de nitrate mercurieux.

Pour préparer ce réactif, on dissout 20 gr. de nitrate mercurieux cristallisé dans un mélange composé de 100 cc. d'eau et de 10 cc. d' AzO^3H pur ($D=1,39$). On a ainsi un réactif qui se



(1) La partie de *t'* qui plonge en A depuis J doit être tarée en même temps que A et pesée avec lui lors de la pesée finale, car une portion d'extrait plus ou moins importante y adhère toujours.

conserve inaltéré dans des flacons en verre jaune ou noir en présence d'un globule de mercure.

Pour obtenir la réaction, on dépose, sur une lame porte-objet, une petite goutte du liquide contenant l'acide sulfurique ou le sulfate ; cette goutte ne doit pas excéder 5 à 6 millim. de diamètre (une concentration de la solution voisine de 1 à 2 p.100 est très favorable pour cette recherche) ; au centre de cette goutte, on dépose, avec un agitateur effilé, une gouttelette du réactif ; on laisse diffuser pendant une minute ; on applique le couvre-objet et l'on examine au microscope à un grossissement de 100 à 300 diamètres ; on observe alors des cristaux de sulfate mercurieux offrant l'aspect de ceux qui sont représentés dans la figure ci-dessus.

Si l'on doit identifier de très minimes proportions d'acide sulfurique libre, on évapore le liquide à un faible volume ; on sur-sature par l'ammoniaque ; on évapore à siccité sur la lame porte-objet, en maintenant le liquide au même endroit ; on humecte le résidu avec une petite goutte d'eau, et l'on continue l'opération comme ci-dessus. On obtient alors les mêmes formes de cristaux que précédemment, mais les cristaux sont ordinairement plus court et mêlés avec une plus ou moins grande quantité d'octaèdres.

Dosage du camphre dans l'alcool camphré. — M. JUMEAU (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1913). — Ce procédé repose sur la propriété que possède l'extrait de saturne de précipiter intégralement le camphre de ses solutions alcooliques. M. Jumeau a constaté, en opérant sur des solutions de titres différents, que ce procédé donne des indications exactes.

On prend, dans une fiole à précipité conique, 10 gr. d'alcool camphré (correspondant à 1 gr. de camphre) ; on ajoute un volume d'extrait de saturne égal à 4 fois le volume de l'alcool camphré ; le camphre précipité se rassemble à la surface du liquide à cause de la densité élevée du mélange ; le liquide limpide que surnage le précipité contient encore quelques parcelles de camphre en suspension ; on filtre ; on laisse égoutter dans un endroit frais, en ayant soin de recouvrir l'entonnoir d'une plaque de verre pour empêcher la volatilisation du camphre ; on lave à l'éther la fiole, et l'on jette l'éther sur le filtre ; on recueille le liquide qui s'écoule dans une capsule tarée, dans laquelle on recueille également l'éther qu'on ajoute pour laver le filtre jusqu'à dissolution complète du camphre ; on abandonne le contenu de la capsule dans un endroit frais jusqu'à complète évaporation de l'éther, et l'on place ensuite la capsule dans un dessiccateur jusqu'à disparition des dernières traces d'eau ; on pèse ; l'aug-

mentation du poids de la capsule donne le poids du camphre contenu dans les 10 gr. d'alcool camphré.

Cette méthode ne donne peut-être pas d'indications aussi rigoureusement exactes que le polarimètre, mais elle suffit pour se rendre compte assez approximativement de la teneur en camphre d'un alcool camphré.

Recherche de l'acide nitreux en présence de l'acide nitrique. — M. LECLÈRE (Société de Pharmacie de Paris, séance du 30 juillet 1913). — La méthode que propose M. Leclère consiste à déplacer l'acide nitreux de ses combinaisons par l'acide citrique, qui ne déplace pas AzO^3H .

L'acide nitreux mis en liberté est caractérisé par son action sur le sulfate ferreux ammoniacal; on opère, pour cela, de la manière suivante: on ajoute au liquide contenant l'acide nitreux un volume égal d'une solution sirupeuse d'acide citrique; on obtient ainsi un liquide assez dense, au-dessus duquel on superpose, à l'aide d'une pipette effilée, une solution de sulfate ferreux ammoniacal à 3 ou 4 p. 100. En présence de l'acide nitreux, on observe un anneau brun à la limite de séparation des deux couches de liquide.

La réaction est encore sensible lorsque la dilution atteint 1/40 000, et l'on peut réaliser l'essai en quelques minutes.

Dans les mêmes conditions, une solution d'un nitrate, fût-elle concentrée, ne donne aucune coloration, même au bout de 24 heures.

L'acide acétique peut être employé dans le même but, mais il donne des résultats moins satisfaisants que l'acide citrique.

Si le liquide essayé contient des sulfures, il faut s'en débarrasser; à cet effet, on traite le liquide par l'acétate de zinc, qui forme un précipité de sulfure de zinc; on sépare ce dernier par filtration, et l'on soumet le filtratum à l'essai ci-dessus décrit. On évite ainsi la formation de sulfure de fer au sein de la solution de sulfate ferreux ammoniacal.

Nouvelles réactions de l'alanine et du glycocole.

— M. CHELLE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1913). — Pour caractériser l'alanine et le glycocole, qui ne contiennent pas de noyau phénolique comme la phénylalanine, M. Chelle a pris le problème à rebours; il a transformé ces deux acides aminés en acides-alcools, et il les a transformés ensuite en composés aldéhydiques à l'aide de SO^4H^2 ; puis il les a condensés avec des réactifs à fonction phénolique, et il a pu ainsi obtenir des réactions colorées caractéristiques.

Alanine. — Pour la caractérisation de l'alanine, on introduit dans un tube à essai de 20 centim. environ de longueur et de

15 millim. de diamètre, de 2 à 10 milligr. de ce corps, qu'on dissout dans 4 gouttes d'eau ; on ajoute 1 cc. d'acide acétique cristallisable et 1/2 cc. de solution de nitrite de soude à 5p.100 ; on agite ; on porte à l'ébullition jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses ; on ajoute 5 à 10 centigr. de sulfate d'hydrazine en poudre grossière, et l'on fait bouillir pendant 4 ou 5 secondes ; puis, sans laisser refroidir le contenu du tube. on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 pur ; il se produit une vive effervescence ; on agite ; on ajoute encore 2 cc. de SO^4H^2 ; on divise le contenu du tube en 3 tubes, dans l'un desquels on ajoute 1 goutte d'une solution alcoolique de gaïcol au vingtième ; on agite, et il se produit une coloration rouge. Dans le deuxième tube, on ajoute 1 goutte d'une solution alcoolique de codéine au vingtième ; la coloration qui se forme est jaun-citron. Dans le troisième tube, on ajoute une goutte d'une solution alcoolique de paracrésol au vingtième ; le liquide prend une couleur orangé.

Ces diverses colorations s'accroissent au bout de quelques minutes.

Glycolle. — On effectue la diazotation de ce corps comme celle de l'alanine. Le contenu du tube dans lequel on a réalisé cette diazotation et dans lequel on a détruit l'excès d'acide nitreux par le sulfate d'hydrazine, puis dans lequel on a ajouté 2 cc. de SO^4H^2 pur, est porté à l'ébullition et retiré du feu. Sans laisser refroidir, on ajoute encore 2 cc. de SO^4H^2 ; on agite ; on divise en 3 tubes comme pour l'alanine ; dans un tube, on ajoute 1 goutte de solution alcoolique de gaïcol au vingtième, qui détermine une coloration rouge-violet, tout à fait différente de la coloration rouge-grenadine que donne l'alanine.

Dans le deuxième tube, on ajoute 1 goutte de solution alcoolique de codéine au vingtième ; on obtient une coloration violette.

Dans le troisième tube, 1 goutte de solution alcoolique de paracrésol au vingtième fournit une coloration verte.

Ces deux dernières réactions sont fugaces et tellement difficiles à réaliser qu'il est préférable de s'en tenir à la réaction que donne le gaïcol.

On peut ainsi caractériser la présence de 1 milligr. de glycolle.

Le xanthidrol ou réactif de Fosse pour le dosage de l'urée. — MM. HUGOUNENQ et MOREL (*Bulletin commercial* du 30 juin 1913). — Il existe de nombreux procédés pour le dosage de l'urée dans le sang et dans les liquides de l'économie animale ; MM. Hugounenq et Morel considèrent l'emploi du xanthidrol ou réactif de Fosse comme un excellent procédé de dosage.

Fosse a constaté que, au sein de l'alcool et de l'acide acétique,

l'urée se combine avec le xanthidrol ou diphénylpyranol pour former une combinaison insoluble dans l'eau, la dixanthylurée ; ce réactif permet d'extraire quantitativement l'urée, non seulement des solutions alcooliques pures, mais aussi de l'urine et de divers liquides complexes.

Voici la technique que proposent MM. Hugouneq et Morel pour le dosage de l'urée dans le sang : on prend 10 cc. de sérum sanguin, qu'on additionne de 100 cc. d'alcool à 95° ; on acidifie légèrement à l'aide de l'acide acétique ; on filtre ; on lave le coagulum à deux reprises avec l'alcool à 95° ; on évapore les liqueurs alcooliques au bain-marie jusqu'à concentration à 5 cc. environ ; on ajoute au résidu 50 cc. d'une solution alcoolique de xanthidrol à 8 ou 10 p. 100 et 50 cc. d'acide acétique cristallisable ; on laisse en contact pendant quatre heures au moins, mais sans dépasser quinze heures ; on recueille le précipité de dixanthylurée sur un tampon de laine de verre placé au fond d'un entonnoir à douille capillaire ; on lave le précipité avec l'alcool à 95° saturé de xanthidrol jusqu'à disparition de toute réaction acide ; l'appareil de filtration, taré après dessiccation à 100°, est pesé avec la dixanthylurée qu'il renferme après dessiccation à la même température. La différence de poids, divisée par 7, donne le poids de l'urée.

Pour 10 cc. de sérum normal, cette différence de poids est de 15 à 30 milligr. environ ; elle peut atteindre et même dépasser 100 milligr. chez les brightiques azotémiques.

L'emploi du xanthidrol est donc très avantageux au point de vue de la spécificité, de la précision et de la rapidité.

Le xanthidrol ou réactif de Fosse pour le dosage de l'urée dans le sang. — M. FREJACQUE (*Bulletin de la Société syndicale des pharmaciens de la Côte-d'Or*, n° 29, 1912-1913). — Dans l'article qui précède, MM. Hugouneq et Morel ont montré qu'en milieu alcoolique et acétique, le xanthidrol (réactif de Fosse) précipite intégralement l'urée à l'état de dixanthylurée sans précipiter les autres composés azotés ; de plus, comme une molécule de dixanthylurée est sept fois plus lourde qu'une molécule d'urée, on obtient par pesée un dosage très précis.

M. Fréjacque a modifié la technique indiquée par MM. Hugouneq et Morel, de façon à rendre le dosage assez simple pour entrer dans la pratique courante.

On commence par monter un appareil consistant en un entonnoir de 150 cc. à bord rodé, pouvant être recouvert d'une plaque de verre, dont la douille est reliée, à l'aide d'un tube en caoutchouc, à un tube de verre effilé contenant un petit tampon de coton de verre ; une pince de Mohr permet de fermer le tube de

caoutchouc. Le tube effilé contenant le coton de verre est séché à l'étuve à 100° et taré.

Dans une éprouvette graduée, on introduit 15 cc. de sérum sanguin, 45 cc. d'alcool à 95° et 15 cc. d'acide acétique; on agite; on filtre et l'on recueille 50 cc. de filtratum correspondant à 10 cc. de sérum; on verse dans l'entonnoir 20 cc. d'une solution de xanthidrol au cinquième, 40 cc. d'acide acétique et 50 cc. du filtratum ci-dessus obtenu; on mélange et on laisse reposer pendant 5 heures; ce temps écoulé, on desserre la pince pour laisser couler le liquide; à l'aide d'une pissette contenant un mélange à parties égales d'alcool à 95° et d'acide acétique saturé de dixanthylurée, on rassemble tout le précipité de dixanthylurée sur le coton de verre, et on le lave à plusieurs reprises avec la même pissette; on enlève le tube effilé; on le sèche à l'étuve à 110°, et l'on pèse; l'augmentation de poids, divisée par 7, donne la quantité d'urée contenue dans 10 cc. de sérum.

Dosage de l'amidon et de la dextrine dans les dragées. — M. AUGUET (*Annales des falsifications* de mars 1913).

— Le décret du 19 décembre 1910 concernant les produits de la sucrerie, de la confiserie et de la chocolaterie autorise l'addition de l'amidon ou de la dextrine aux dragées ou pralines dans la proportion de 4 gr. pour 100 gr. d'enrobage. Il est donc nécessaire, pour le chimiste, d'avoir à sa disposition un procédé permettant de doser exactement l'amidon ou la dextrine dans les dragées ou produits similaires. M. Auguet indique le procédé qu'il emploie au laboratoire municipal de Brest pour le triage des échantillons prélevés par les inspecteurs.

On prend au hasard 2 ou 3 grosses dragées, blanches de préférence, qu'on râpe avec une râpe à bois au-dessus d'une feuille de papier glacé, en évitant d'attaquer l'amande ou la substance que recouvre l'enrobage. Une dragée moyenne fournit environ 1 gr. d'enrobage ainsi préparé.

Essai qualitatif. — On prend 0gr.10 de la poudre recueillie, qu'on introduit dans un tube à essais avec 10 gr. d'eau distillée; on agite, et on laisse reposer pendant 5 minutes; si le sucre d'enrobage ne contient que de la dextrine ou une très faible proportion d'amidon, il ne se forme aucun dépôt dans le tube. Si la proportion d'amidon est de 4p.100, le dépôt est à peine visible, et le liquide surnageant est limpide; entre 4 et 10p.100, le dépôt est plus sensible, et le liquide surnageant est louche; au-dessus de 10p.100, le dépôt est notable, et le liquide surnageant est opaque. Si l'on ajoute 5 gouttes de solution iodo-iodurée (2 gr. d'iode et 2gr.50 d'iodure de potassium pour 1 litre d'eau), il se produit une coloration immédiate lorsque la proportion d'amidon ou de dextrine est supérieure à 10p.100; lorsqu'elle dépasse 20p.100,

la coloration est très intense. La coloration est rouge-violacé pour la dextrine et bleue pour l'amidon.

Enfin, l'examen microscopique permet de reconnaître la nature de la matière amylacée ajoutée à l'enrobage. Si l'enrobage contient de la dextrine, on aperçoit des grains d'amidon plus ou moins déformés, provenant d'une transformation incomplète de l'amidon.

Dosage de l'amidon et de la dextrine. — On introduit, dans un ballon de 100 à 110 cc., 0gr.50 de l'enrobage pulvérisé ; on ajoute 50 cc. d'eau distillée et 1 cc. d'HCl pur à 22° ; on agite et l'on complète 100 cc. après dissolution ; on place un thermomètre dans le ballon ; on chauffe au bain-marie, en ayant soin que le ballon soit immergé jusqu'à 2 ou 3 centim. au-dessus de la surface du liquide ; l'eau du bain-marie, dans laquelle se trouve plongé un deuxième thermomètre, doit avoir une température de 75° au moment où l'on y plonge le ballon ; la température du ballon et celle du bain-marie s'abaissent à 70° au bout de 4 à 5 minutes ; on règle alors le chauffage de manière que les deux thermomètres se maintiennent à 70° pendant 15 minutes ; au bout de ce temps, on retire le ballon, et on le refroidit ; on ajoute 1 cc. de lessive de soude ; on agite, après avoir ajouté de l'eau en quantité suffisante pour porter le volume du liquide à 110 cc. ; on dose alors le sucre à l'aide de 10 cc. de liqueur cupropotassique normale (correspondant à 0gr.05 de sucre interverti) ; la quantité de ce sucre réducteur S correspond au saccharose contenu dans 100 gr. d'enrobage = $\frac{1.100}{N}$. N représente le nombre de cc. de liqueur sucrée employée.

On prend maintenant de nouveau 0gr.50 d'enrobage pulvérisé, qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cc. avec 50 cc. d'eau distillée et 1 cc. d'HCl pur à 22° ; on chauffe à l'autoclave à 110 degrés pendant une demi-heure, si la teneur en amidon indiqué par l'essai qualitatif est inférieure à 10p.100 et pendant une heure si cette teneur dépasse 10p.100. On retire la fiole de l'autoclave ; on la refroidit ; on la transvase dans un ballon, en ayant soin de la laver et d'introduire les eaux de lavage dans le ballon ; on ajoute 1/2 cc. de lessive de soude à 36° Bé, et l'on complète 100 cc. avec l'eau distillée ; on agite ; généralement il est inutile de décolorer, la solution sucrée obtenue étant à peu près incolore, si l'on n'a pas dépassé la température de 110° ; toutefois, avec les pralines, dont l'enrobage est coloré, on obtient un liquide qu'il faut décolorer avec un peu de noir animal, et alors on filtre avant de procéder au titrage.

On dose alors le sucre réducteur en prenant 10 cc. de liqueur cupropotassique ; soit N' le nombre de cc. de liqueur sucrée employée. La quantité de sucre réducteur total S' correspondant au saccharose et à l'amidon ou à la dextrine contenus dans

100 gr. d'enrobage est égale à $\frac{4.000}{N'}$. La différence $(S' - S) \times 0,9$ représente la quantité d'amidon ou de dextrine ou le total amidon + dextrine (s'il y a à la fois amidon et dextrine) contenu dans 100 gr. d'enrobage.

L'examen qualitatif préliminaire a permis de savoir s'il s'agit d'amidon ou de dextrine ou d'un mélange d'amidon et de dextrine et de déterminer approximativement les proportions de ces deux corps dans les cas où il y a mélange.

Cette méthode a l'avantage de n'exiger qu'une petite quantité de matière et d'être très rapide. Elle exige l'emploi d'une liqueur cupropotassique exactement titrée.

Recherche de la viande de cheval dans les produits de charcuterie par la méthode des sérums précipitants. — M. VILA (*Annales des falsifications* de février 1913). — Nous avons publié dans ce Recueil (1911, p. 187 et 387, et 1913, p. 154) des articles de M. Blanc qui ont démontré qu'on peut déceler avec certitude la présence, dans une denrée alimentaire, d'une viande autre que celle qu'elle doit contenir, grâce à la méthode des sérums précipitants, et M. Blanc a également montré comment ces sérums précipitants, qu'on appelle aussi *antisérums*, doivent être préparés et comment on doit les employer.

M. Vila exprime sa confiance absolue dans les indications que fournissent les sérums précipitants ; une des objections faites contre cette méthode provient de la difficulté de se procurer un sérum réactif suffisamment sensible ; cette sensibilité est évidemment indispensable, puisque le diagnostic est basé sur la formation du trouble que produit le séro-réactif ajouté à la solution d'albumine à spécifier et que l'importance du trouble est fonction de la sensibilité de ce sérum. Il est donc important de chercher à obtenir un sérum permettant de déceler expérimentalement de très petites quantités de l'albumine qu'il y a lieu de caractériser.

En admettant que le sérum de cheval soit injecté aux lapins dans les meilleures conditions possibles, le lapin n'ayant subi que 3 ou 4 injections de ce sérum peut fournir à la saignée un sérum ne produisant qu'un louche à peine perceptible dans un mélange contenant 20p.100 de viande de cheval. Dans ce cas, il est tout naturel que l'expert hésite à conclure à une fraude. Le sérum précipitant bien préparé, provenant d'un lapin ayant reçu 7 ou 8 injections et rendu limpide par centrifugation, s'il est nécessaire, constitue un excellent réactif, absolument caractéristique et pouvant déceler des traces d'albumine spécifique.

Un sérum présentant cette sensibilité ne s'obtient pas aisément avec tous les lapins ; les injections répétées de sérum de cheval

provoquent souvent, chez le lapin qui les reçoit, des accidents anaphylactiques lorsqu'on dépasse le nombre de 4 injections, et il est difficile d'atteindre la haute sensibilité requise sans s'exposer à perdre un nombre assez considérable d'animaux.

On peut limiter cette perte en injectant aux lapins non pas le sérum, mais le plasma de cheval. Le plasma est le liquide clair qu'on obtient en empêchant le sang de se coaguler et en séparant les globules rouges par dépôt ou par centrifugation. On l'obtient aisément en faisant couler le sang sur quelques cc. d'une solution anticoagulante de 15 gr. de chlorure de magnésium pour 250 cc. d'eau ou de 20 gr. de sulfate de magnésie pour 50 cc. d'eau. La première de ces solutions est destinée à être mélangée à 750 cc. de sang de cheval, dans le cas où la séparation des globules doit se faire par dépôt ; la deuxième est mélangée à 950 cc. de sang dans le cas où l'on a recours à la centrifugation pour séparer les globules rouges.

Les manipulations auxquelles est soumis le plasma doivent être effectuées aussi aseptiquement que possible, si l'on veut obtenir un liquide de bonne conservation. On peut conserver ce liquide pendant un an sans altération s'il est préparé avec soin.

On compte généralement une mortalité de 50p.100 au minimum lorsqu'on fait aux lapins 8 injections de sérum de cheval ; cette mortalité est nulle si l'on injecte le plasma de cheval.

Après les 8 injections nécessaires pour l'obtention d'un sérum de lapin très sensible, on saigne le lapin ; on laisse le sang se coaguler ; on sépare le sérum, qu'on répartit en ampoules, et l'on conserve ces ampoules au froid.

Le séro-réactif ainsi préparé donne un trouble intense en présence d'une macération de viande de cheval et ne donne rien avec une macération de viande de porc.

Si l'on prépare des dilutions de sérum de cheval au millième, au dix-millième et au vingt-millième dans l'eau physiologique, et si l'on ajoute à 1 cc. de chacun de ces mélanges un dixième de cc. de sérum de lapin sensibilisé comme on vient de le dire, on obtient, avec la dilution au millième, un trouble instantané intense ; avec la dilution au dix-millième, un trouble très net au bout de 5 minutes ; avec la dilution au vingt-millième, un louche à peine visible au bout de 5 minutes et un trouble net au bout d'une demi-heure.

Les sérums précipitants sont donc capables de distinguer les albumines spécifiques dans des dilutions au vingt-millième ; et, comme le sérum de cheval qui a servi à faire les dilutions ci-dessus mentionnées contiennent environ 1/10 d'albumine sèche, on voit que 1/10 de cc. de séro-réactif peut caractériser, dans 1 cc. de solution, 1/200.000 d'albumine sèche.

M. Vila a constaté que le séro-réactif sensible au vingt-millième peut déceler en toute sécurité la présence de 5p.100 de

viande de cheval dans une autre viande ; cette sensibilité est suffisante dans la pratique.

Avec un mélange de viande contenant 2p.100 de viande de cheval, la séro-réaction est trop douteuse pour qu'un expert soit autorisé à conclure.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour déterminer les points de fusion à basse température. — M. STOLZENBERG (*Industria Quimica*, 1913, p. 223). — Cet appareil permet de déterminer des points de fusion à des températures notablement inférieures au point de congélation de l'eau.

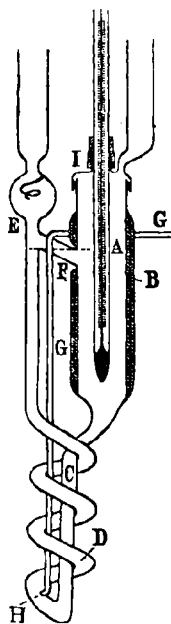
Pour cela, l'auteur introduit de l'air liquide dans un vase contenant de la gazoline, ou mieux de l'éther de pétrole soigneusement rectifié (pentane normal); on agite; l'éther de pétrole arrive à son point de congélation. En abaissant ou élevant successivement la température au moyen d'injection d'air liquide ou d'air gazeux, on peut déterminer le point de congélation du corps à examiner.

Si ce point est inférieur à celui de l'éther de pétrole, on emploie des gaz liquéfiés, comme l'éthane, le méthane, etc.

L'appareil imaginé par l'auteur et représenté dans la figure ci-contre se compose d'un récipient A, entouré d'un manchon B à doubles parois, entre lesquelles existe le vide; on introduit dans le récipient l'éther de pétrole jusqu'au niveau marqué en pointillé; le récipient, à sa partie inférieure, forme serpentin, et, à sa partie supérieure, communique par le tube F avec le réservoir A et par la partie E avec un tube à chlorure de calcium.

Au moyen d'un tube de petit diamètre G, qui est soudé en H à la partie inférieure du serpentin, on fait arriver de l'hydrogène dont les bulles passent du serpentin jusque dans la boule E, où elles rencontrent une petite spirale de verre.

L'éther de pétrole est ainsi projeté jusqu'au vase d'absorption par la tubulure oblique F, de manière à produire une circulation continue, rapide et régulière de gazoline. Afin que ce liquide ne



se trouble pas par la vapeur d'eau atmosphérique, la partie supérieure du vase d'absorption est protégée par un bouchon de cristal I, percé en son centre pour donner passage à un thermomètre fixé par un bouchon de caoutchouc humecté intérieurement de glycérine.

Le tube d'observation porte latéralement un petit tube de chlorure de calcium.

Lorsqu'on désire déterminer le point de fusion d'un corps, on fixe un tube capillaire au réservoir du thermomètre, comme de coutume; on fait passer le courant d'hydrogène, et l'on abaisse graduellement le serpentín jusqu'à ce qu'il touche au mélange d'éther de pétrole et d'air liquide.

On peut remplacer l'air liquide par l'acide carbonique liquéfié. Le mélange de gazoline et d'anhydride carbonique peut servir pour des températures atteignant jusqu'à -60° . Il est nécessaire d'employer l'air liquide seulement pour des températures oscillant de -60° à -140° .

P. T.

Sur un cas particulier de poids spécifique. —

M. A. L. HYDE (*Jour. of Amer. chemical Society*, 1912, p. 1507). — L'auteur a remarqué que, quand le paranitrotoluène ($D=1,2856$) est dissous dans le sulfure de carbone ($D=1,2660$ à 20°), la solution obtenue a une densité plus faible que celle du sulfure de carbone pur lui-même. Ceci est contraire à ce qu'on connaît jusqu'à présent, car lorsqu'on dissout un solide dans un liquide, la solution qui en résulte a toujours une densité plus élevée que le dissolvant pur. Il a été constaté qu'une solution de paranitrotoluène dans le sulfure de carbone à 20,9 p. 100 possède une densité de 1,2370 à 20° ; une solution à 53 p. 100 une densité de 1,1988, la diminution de la densité étant presque proportionnelle au pourcentage du produit solide dissous. De nombreux essais ont montré à l'auteur que le sulfure de carbone et le paranitrotoluène augmentent le volume des solutions dans lesquelles ils se trouvent, et, quand ils sont ensemble, il en résulte une densité plus faible.

H. C.

Séparation du niobium et du tantale au moyen du chlorure de potassium. —

MM. E. MEIMBERG et P. WINZER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 157). — La présence du niobium dans le tantale influence sérieusement les propriétés de celui-ci. La méthode de séparation de Marignac, telle qu'elle a été réalisée par l'un des auteurs (1), donne en général de bons résultats, mais elle a l'inconvénient d'imposer une prise d'essai assez forte et d'être assez compliquée en raison des nom-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 158.

breuses cristallisations qu'elle exige. Meimberg et Winzer ont étudié d'autres procédés, notamment celui de Weiss et Landecker (précipitation de la lessive alcaline par CO_2), et la différence de solubilité dans les acides oxalique et chlorhydrique; ils sont finalement parvenus à obtenir des résultats satisfaisants aussi bien pour la séparation technique que pour l'opération analytique en faisant intervenir le chlorure de potassium dans la solubilisation des combinaisons fluorées du niobium, du fer et du manganèse. HCl naissant, qui se forme dans ces conditions, exerce une action plus efficace que celle de l'acide employé en nature.

On attaque 30 gr. de minerai par le bisulfate de potassium; comme il est difficile d'éviter dans cette opération des pertes par projections, on diminue leur importance relative en opérant sur un gros poids de substance. Les acides obtenus après épuisement à l'ébullition sont soumis aux traitements habituels pour leur purification sommaire. Pour la séparation du niobium, on prend une partie aliquote de ces acides purifiés (3 à 10 gr.); on la dissout dans HF employé en quantité convenable pour la formation des fluorures doubles de potassium; on ajoute un excès d'une solution saturée de KCl , et on laisse refroidir. Le volume total est réglé de façon à tenir en solution le fluorure de niobium et de potassium formé; la solubilité de celui-ci dans l'eau est de 1 : 12. Le fluorure de tantale et de potassium, qui a cristallisé, est ramené sous forme d'acide tantalique par traitement avec SO^+H^2 ; on redissout dans HF , et l'on reprécipite par la solution de KCl . Le volume total est cette fois plus faible, puisque la quantité de niobium présente est notablement moindre que dans la première précipitation.

Les lavages des fluorures doubles se font dans les deux précipitations avec une solution froide de KCl .

On ne peut donc pas déterminer le poids d'acide tantalique d'après celui du fluorure; il faut toujours revenir à la forme acide.

La méthode peut encore être simplifiée en opérant comme suit: le premier précipité de fluorure double est dissous dans de l'eau contenant HF pour séparer le reste du niobium; on ajoute la solution de KCl , et on laisse refroidir complètement. La précipitation du fluorure double de tantale se produit presque quantitativement comme ci-dessus, et le niobium reste en solution. Le précipité, transformé en acide tantalique par SO^+H^2 , est épuisé à l'ébullition par de l'eau contenant HCl , puis par AzH^3 et pesé à l'état de Ta_2O_5 . La pureté du fluorure double, au point de vue du niobium, est vérifiée avant le traitement par SO^+H^2 en soumettant une partie aliquote à l'épreuve colorimétrique (1).

(1) *Loco citato.*

Dans les solutions on dose l'acide niobique comme on l'a indiqué précédemment.

L'acide titanique est aussi dosé colorimétriquement et déduit du poids des acides obtenus. E. S.

Titrage des sels de cuivre à l'aide du trichlorure de titane. — M. L. MOSER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 354, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 1126). — Moser a simplifié la méthode proposée par Rhead. Son procédé repose sur le fait que les sels cuivriques sont réduits en sels cuivreux par le trichlorure de titane en présence d'une quantité suffisante d'ions H. On titre en solution chlorhydrique dans un courant d'acide carbonique à chaud. Le terme de la réaction est indiqué par la décoloration de la liqueur jaune-verdâtre.

E. S.

Bosage volumétrique du manganèse dans les roches, scorles, minerals, etc. — MM. F. J. METZGER et S. E. MARRS (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1913, p. 125, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1913, p. 237). — 2 à 5 gr. de l'échantillon sont attaqués à l'ébullition par 5 à 15 cc. de SO^4H^2 (1 : 2), puis on ajoute 5 à 15 cc. d'acide fluorhydrique, et l'on fait bouillir jusqu'à entière décomposition ; on ajoute de 5 à 10 cc. de AzO^3H (1 : 1) et 2 à 3 cc. de SO^4H^2 concentré, et l'on ajoute par petites portions du persulfate d'ammoniaque ; lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on évapore jusqu'à fumées blanches ; on laisse refroidir ; on traite par 50 cc. d'eau à l'ébullition ; après transvasement dans un vase enduit de bitume de Judée, on traite par 5 gr. de fluorure d'ammonium et 25 cc. d'acide fluorhydrique, puis on titre au permanganate de potassium dans un volume de 100 cc.

P. T.

Bosage du nickel et du cobalt. — M. R. S. HALLETT (*Eng. and mining Journal*, 1913, p. 857). — 0 gr. 5 à 1 gr. du minerai finement pulvérisé est décomposé par AzO^3H et du chlorate de potassium, le résidu insoluble étant éliminé comme de coutume. Dans la solution chlorhydrique obtenue, on ajoute 15 cc. d'eau bromée et un excès d' AzH^3 ; on filtre l'hydrate ferrique. Le filtratum, acidifié par 5 cc. d' HCl , est porté à l'ébullition, dilué à 250 cc. par de l'eau chaude et saturé d'hydrogène sulfuré ; on filtre, et on lave le précipité avec de l'eau sulfhydrique ; au filtratum, qui est porté à l'ébullition, on ajoute du chlorure d'ammonium et un excès de solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 p. 100 ; on rend très faiblement ammoniacal, et, après un repos d'une demi-heure, on filtre sur un creuset de Gooch ; on lave ; on sèche à 110° et l'on pèse le $\text{NiC}^8\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{O}^6$.

S'il n'existe qu'une petite proportion de nickel en présence d'une assez grande quantité de cobalt, la solution chlorhydrique est neutralisée par la potasse caustique, acidulée faiblement par HCl, portée à l'ébullition, puis additionnée de diméthylglyoxime et d'acétate de soude jusqu'à formation du précipité rouge ; on ajoute alors 1 gr. d'acétate de soude, puis on filtre, et l'on continue comme précédemment.

Le filtratum du nickel est rendu fortement acide par SO_4H^2 ($D = 1,84$), puis évaporé jusqu'à fumées blanches ; on laisse refroidir ; on additionne de 30 cc. d'eau et de 5 cc. d'HCl, et l'on chauffe à 50° jusqu'à parfaite dissolution ; on ajoute alors, jusqu'à cessation de précipité, une solution fraîchement préparée chaude de nitroso- β -naphтол dans l'acide acétique à 50p.100 ; on laisse déposer pendant une heure à 50° ; on filtre ; on lave avec HCl à 12p.100 froid, puis chaud, et finalement à l'eau chaude ; on calcine dans un creuset de platine, et l'on pèse Co^2O^3 .

P. T.

Volatilisation et séparation quantitative de l'acide phosphorique des phosphates des métaux du groupe du cuivre et de l'aluminium, ainsi que des phosphates alcalins. — MM. J. JANNASCH et R. LEISTE (*Journ. prakt. Chemie*, 1913, p. 429). — Jannasch et Jilke ont montré, il y a quelques années, que l'acide phosphorique peut être complètement volatilisé des phosphates métalliques du groupe du sulfure d'ammonium dans un courant de tétrachlorure de carbone. Continuant ce travail, les auteurs ont démontré qu'en ajoutant du quartz en poudre au produit à analyser, on peut faire volatiliser quantitativement l'acide phosphorique de tous les phosphates des terres alcalines, des alcalis, des métaux du groupe du sulfure d'ammonium, ainsi que du groupe de l'hydrogène sulfuré. Pourtant les phosphates d'ammonium et d'étain, à cause des dédoublements qui se produisent, exigent une addition de chlorure de potassium.

A. B.

La silice soluble dans les scories Thomas et son influence sur le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique. — M. POPP (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 355, d'après *Vers. Stat.*, 1913, p. 229). — L'auteur passe une revue critique des méthodes de dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique. La silice contenue dans les scories est souvent une cause d'erreur. Il a constaté que la silice n'influence défavorablement les résultats que si la scorie est pauvre en fer soluble ; une addition de citrate de fer la supprime donc l'action nuisible de la silice. La méthode au citrate de fer est, d'après les résultats exposés, absolument propre à remplacer celle de Lorenz, qui est fastidieuse.

E. S.

Essai de l'acide hypophosphoreux. — M. H. NORTH (*The Amer. Jour. of Pharmacy*, 1913, p. 147). — L'auteur propose de neutraliser l'acide hypophosphoreux par l'hydrate de baryte, de recueillir sur un filtre le précipité formé et de le peser après incinération. Le poids en milligrammes par gr. d'acide absolu est appelé *nombre baryum*. Par ce moyen, des échantillons contenant des quantités excessives d'acides étrangers (sulfurique, oxalique, tartrique, phosphorique, phosphoreux) sont immédiatement décelés. Dans l'idée de l'auteur, un acide convenant aux usages médicaux ne doit pas avoir un *nombre baryum* supérieur à 5.

ANALYSES D'ACIDES HYPOPHOSPHOREUX COMMERCIAUX

Numéros des échantillons	Acidité en acide hypophosphoreux	Nombre baryum
3348.	29,73 p 100	5,1
3592.	31,33 p 100	6,9
3656.	31,42 p.100	36,6
3979	31,33 p.100	12,3
4400.	31,20 p.100	3,4
4634.	31,19 p 100	4,4

Les détails de la méthode sont les suivants : prendre 1 cc. d'acide hypophosphoreux dans un Erlenmeyer bouché et taré; peser avec soin; ajouter 20 cc. d'eau bouillie, puis quelques gouttes de phénolphtaléine; titrer avec une solution de baryte N/5 (étalonnée avec HCl N/5), jusqu'à obtention d'une coloration rose permanente; porter au bain marie pendant une heure; recueillir le précipité sur un filtre en papier suédois de 7 centim. de diamètre; laver à l'eau chaude jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus aucun trouble avec quelques gouttes de SO_3H^2 dilué, et incinérer le filtre dans un creuset de platine; déduire les cendres du filtre du poids du résidu. Le poids ainsi corrigé, exprimé en milligr., divisé par le poids en gr. de l'acide absolu indiqué par le titrage, donne le *nombre baryum*.

H. C.

Dosage alcali-acidimétrique de l'alumine et acidimétrie de l'acidité libre dans les sels d'aluminium. — M. S. FISCHL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 314, d'après *Abh. d. deut. wisschft. Ver. f. Böhmen*, 1912, p. 213). — On peut, dans les sels neutres d'aluminium, doser acidimétriquement l'acide correspondant à l'aluminium en ajoutant à froid à la solution saline une quantité connue, en excès, de soude N/10; on verse jusqu'à ce que le précipité d'hydrate d'alumine qui se forme d'abord soit entièrement redissous; on

titre en retour à chaud avec HCl N/10 et la phénolphthaléine, après avoir ajouté du sulfate de baryum neutre à l'état de bouillie. La dilution doit être au maximum de 3 cc. d'Al N/1 par 100 cc. L'addition de sulfate de baryum a pour but de s'opposer à l'action absorbante du sel d'aluminium sur l'électrolyte (HCl). Si le sel d'aluminium est en solution acide, on amène cette solution, après un titrage approximatif à la phénolphthaléine, à une dilution d'environ 3 cc. d'Al N/1 pour 100 cc. Dans une partie de cette solution, on détermine comme on vient de l'indiquer l'*acidité totale*, et, sur une autre, l'*acidité libre*; on titre celle-ci, après addition de 0gr.15 de fluorure de sodium neutralisé pour 1 cc. d'Al N/1, directement avec la soude N/10 et la phénolphthaléine. Le fluorure de sodium forme, avec le sel d'aluminium, un sel double complexe ($6\text{NaF}\cdot\text{Al}^2\text{F}^6$), de sorte qu'il n'y a plus aucune hydrolyse.

E. S.

Dosage iodométrique de l'acide persulfurique. — MM. E. MULLER et H. v. FERBER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 195). — On sait que les persulfates alcalins agissent très lentement à froid sur les solutions acidifiées d'iodure de potassium; à 60°-80°, l'action est plus rapide, mais elle est encore incomplète et irrégulière. On se rapproche davantage des résultats théoriques en prenant des solutions concentrées d'iodure, mais le résultat est encore trop faible. Les auteurs tournent la difficulté en faisant intervenir un sel ferreux, que l'acide persulfurique oxyde assez rapidement; le sel ferrique formé agit sur l'iodure comme dans la méthode classique de dosage du fer. On opère comme suit: une fiole de 100 à 120 cc., qu'on peut boucher, est remplie d'acide carbonique; on y verse 10 cc. de solution de sulfate ferreux (3 gr. de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{aq}$ + 1 cc. de SO_4H^2 2N + 100 gr. d'eau) et 5 gr. d'iodure de potassium; la petite quantité d'iode mise en liberté est éliminée par l'hyposulfite de sodium. Après avoir ajouté au mélange la solution de persulfate à essayer ou le sel sec et avoir complété le volume à 30 cc. environ avec de l'eau, on ferme la fiole et on laisse agir pendant cinq minutes avant de titrer avec l'hyposulfite de sodium. Il arrive que la teinte jaune réapparaisse; lorsqu'il s'agit d'un titrage de précision, on chasse par CO_2 l'air contenu dans la fiole; on laisse reposer pendant 10 minutes, et l'on termine le titrage.

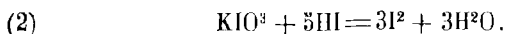
E. S.

Sur le même sujet. — E. MÜLLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 299). — L'auteur a trouvé un nouveau mode opératoire qui permet d'employer moins d'iodure de potassium. Si l'on ajoute à une solution aqueuse de soude contenant une quantité suffisante d'iodure, de l'acide persulfurique ou un de ses sels, de telle sorte que la liqueur reste alcaline, celle-ci prend

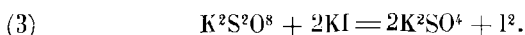
bientôt une coloration jaune clair due à l'acide hypoiodeux, qu'on reconnaît à son odeur d'iodoforme. Cette coloration disparaît lentement à froid, plus vite à chaud, et il se forme un iodate :



Si l'on acidifie, on a :



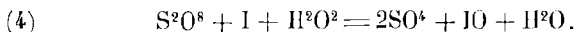
La réaction brute est :



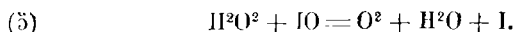
On peut titrer l'iode libre à l'aide de l'hyposulfite de sodium.

On opère comme suit : on prépare une lessive de soude binormale ; elle ne doit donner, avec l'iodure de potassium et SO^4H^2 dilué, aucune séparation d'iode (éviter l'emploi de soude impure et en particulier de soude à l'alcool, qui consommerait du persulfate) ; on prend 25 cc. de cette lessive dans une fiole d'Erlenmeyer ; on ajoute 2 gr. d'iodure de potassium et, après dissolution, la solution de persulfate à essayer ou le sel sec. Le mélange doit rester alcalin, condition qui est remplie s'il ne se sépare pas d'iode. La solution se colore ensuite lentement en jaune. On chauffe sur une plaque d'amiante et l'on maintient pendant 3 minutes une douce ébullition en agitant ; on refroidit ; on ajoute 30 cc. de SO^4H^2 2N, et l'on titre avec l'hyposulfite de sodium N/10 ; le virage est visible sans amidon.

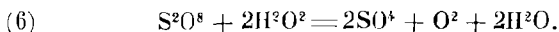
La méthode est inexacte si la solution d'acide persulfurique contient de l'eau oxygénée. En voici la raison : comme on l'a déjà dit, le persulfate réagit sur l'iodure en formant un hypiodite :



D'après Rupp, H^2O^2 agit sur l'hypiodite très rapidement suivant l'équation :



Si l'on additionne les équations 4 et 5, on a :



Cette réaction se produit seule très lentement, mais la présence de l'iode l'accélère ; ce corps n'est pas modifié, il agit comme catalyseur.

Un équivalent d'oxygène actif de l'eau oxygénée détruit un équivalent de l'oxygène actif du persulfate.

La présence de l'acide de Caro n'influence pas la méthode.

E. S.

Dosage du brome et de l'iode dans les boues et les eaux minérales. — M. P. KASCHINSKY (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 492). — L'auteur confirme, par l'exposé de toute une série d'expériences, la nécessité de la séparation de la magnésie, comme l'a indiqué M. Fresenius (1) pour la recherche et le dosage de l'iode. Cette séparation est également nécessaire pour le dosage du brome. 2 litres d'eau sont, avant l'évaporation, additionnés de lessive caustique de potasse à 20 p. 100 en quantité suffisante pour précipiter la totalité des sels magnésiens. Le liquide concentré à 50-100 cc. est filtré, et le précipité est lavé; on évapore à nouveau le filtratum jusqu'à apparition d'un trouble, et l'on ajoute un volume double ou triple d'alcool à 95°; on laisse reposer pendant 10 à 12 heures; on filtre et on lave cinq à six fois à l'alcool. Après addition de 5 à 10 gouttes de lessive de potasse, on évapore jusqu'à formation de précipité; on recommence l'addition d'alcool et la suite des opérations indiquées ci-dessus. La précipitation par l'alcool est répétée cinq à six fois, en ayant soin d'ajouter chaque fois au filtratum 5 à 6 gouttes de lessive potassique. Finalement la solution est évaporée à siccité dans une capsule de platine; on chauffe le résidu sur un brûleur en évitant d'atteindre le rouge. Après les séparations qui ont été faites, il n'y a pas à craindre de perdre d'acide bromhydrique ou iodhydrique. On redissout dans l'eau, et l'on filtre l'insoluble; si la solution est colorée en jaune (présence de matières organiques), on évapore à nouveau pour calciner au Bunsen sans atteindre le rouge. Si la solution est incolore, on jauge à un volume connu. Sur une portion, on dose l'iode colorimétriquement d'après la coloration d'un type d'iodeure d'amidon de titre connu. Sur une autre partie, on dose l'ensemble de l'iode et du brome par titrage au moyen de l'eau de chlore, procédé Bunsen.

La différence essentielle entre le mode opératoire de Kaschinsky et celui de Fresenius réside dans l'emploi de la potasse au lieu de la chaux pour précipiter la magnésie; l'avantage est d'avoir affaire à KCl, plus stable au point de vue de l'action hydrolytique de l'eau et moins soluble dans l'alcool que CaCl². E. S.

Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique et dans les boissons alcooliques. — M. A. BONO (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 356, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 1171). — 25 cc. du liquide à analyser sont dilués avec 50 cc. d'eau et chauffés à l'ébullition. Les vapeurs sont reçues dans SO⁴H² contenant du bichromate de potassium. L'alcool éthylique est d'abord oxydé, tandis que l'alcool méthylique est retenu par le mélange oxydant. C'est seulement après que la

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 75.

plus grande partie de l'acétaldéhyde est distillée du mélange oxydant (le distillatum est alors d'environ 25 cc.) que passe la formaldéhyde; celle-ci est recueillie à part et caractérisée avec la solution de nitroprussiate de sodium en présence du chlorhydrate de phénylhydrazine et de la lessive de soude. E. S.

Titrage de l'acide sulfurique fumant. — M. J. KNORR (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 402, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 1262). — L'auteur dose SO_3H^2 par pesée. On fait comme d'habitude un prélèvement d'oléum dans une ampoule de verre; après pesée, celle-ci est mise dans une solution de chlorure de baryum acidulée par HCl et bouillante; on ferme et l'on casse l'ampoule; on ouvre ensuite; on fait bouillir pendant quelques minutes, et l'on filtre le sulfate de baryum avec les débris de verre; on lave; on sèche; on calcine et l'on pèse le tout; on déduit le poids de l'ampoule. L'acide sulfureux est dosé par l'iode. E. S.

Recherche qualitative de l'acide nitrique dans l'acide sulfurique fumant. — M. W. N. IWANOW (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 355, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 1170). — L'auteur a constaté que SO_3H^2 contenant plus de 20 p. 100 de SO_3 libre donne, à température élevée, une coloration bleue avec la diphenylamine, même lorsque cet acide ne contient pas trace d' AzO^3H . Il recommande donc, pour l'épreuve des acides fumants au point de vue de l' AzO^3H , de les diluer préalablement avec SO_3H^2 pur pour les ramener à la teneur du monohydrate et de refroidir avant d'ajouter la diphenylamine. E. S.

Identification de faibles proportions de matières colorantes par oxydation avec le brome. — M. WALTER E. MATHEWSON (*Chemical News*, 1913, p. 263). — Le procédé décrit par l'auteur permet d'identifier des petites quantités de matières colorantes; il est simple et, dans beaucoup de cas, très sensible; de plus, il n'exige aucun soin spécial pour obtenir des résultats positifs.

A quelques c. cubes de la solution colorée, on ajoute de l'eau bromée goutte par goutte jusqu'à environ deux fois le volume de la solution employée; à ce mélange on ajoute une solution de sulfate d'hydrazine jusqu'à élimination de l'excès de brome, et finalement un excès de carbonate de soude. Un second essai est fait dans les mêmes conditions, si ce n'est que quelques gouttes d'une solution d' α -naphтол (à 10 p. 100 dans l'alcool à 50°) sont ajoutées avant l'addition du carbonate de soude.

Le tableau suivant montre les réactions obtenues avec diverses classes de matières colorantes artificielles en employant des solutions de 0,01 p. 100. Pour les matières colorantes naturelles, il a été préparé des solutions en faisant bouillir 0 gr. 1 de la plante ou d'un tissu animal avec 100 cc. d'eau.

IDENTIFICATION DE PETITES QUANTITÉS DE MATIÈRES COLORANTES

GROUPES	Matières colorantes	Colorations obtenues par l'addition de :			
		Brome	Sulfate d'hydrazine	Carbonate de soude	% naphтол et carbonate de soude
Nitro	Jaune de naphтол S.	Incolore	incoloré	brun-jaunâtre	brun-jaunâtre
Monoazo (a)	Tartrazine	Incolore	incoloré	incoloré	rouge
Monoazo (b)	Nouvelle cocine	Jaune pâle	jaune pâle	olive très pâle	rouge-pourpre
	Amarante	Jaune pâle	brun pâle	bleu foncé	rouge-pourpre
Diazo	Rouge C	Jaune pâle	brun pâle ou rose pâle	bleu-rougeâtre	rouge-pourpre
	Nouveau rouge L.	brun	brun pâle	brun	pourpre ou brun
Triphénylméthane	Vert lumière S. F.	brun pâle	presque incolore	presque incolore	presque incolore
	Erythrosine	brun	brun	rouge, fluorescence verte	rouge, fluorescence verte
Xanthène	Rhodamine B	précipité	—	—	—
	Rhodamine B à 0,002 p 100	incoloré, puis rouge-bleu	rouge-bleu	rouge-bleu très pâle	rouge bleu, très pâle
Alizarine	Alizarine rouge S.	jaune pâle	jaune	rouge-pourpre	rouge-pourpre
	Safarine	précipité	—	—	—
Azines	Safarine à 0,002 p 100	presque incolore	rouge	rouge	rouge
	Azocarbone G.	jaune verdâtre pâle	jaune	jaune	jaune
Quinoléine	Jaune de quinoline	incoloré	jaune pâle	brun pâle	brun pâle
	Fustet	brun foncé, puis jaune	incoloré	jaune pâle	jaune pâle
Matières colorantes naturelles	Safran	incoloré	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle
	Cochénille	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle

En général, les matières colorantes pour l'essai doivent être en solutions neutres ou très faiblement acides; une faible proportion d' HCl n'exerce aucune influence dans la majorité des cas. Si, à côté de la matière colorante, il existe beaucoup de matières étrangères, la matière colorante doit être purifiée au moyen de l'alcool amylique ou par toute autre méthode. Une dilution d'environ 1 pour 10.000 est tout à fait convenable pour les colorants acides. Ainsi dilués, les colorants basiques donnent habituellement des précipités qui empêchent de voir les réactions colorées obtenues, et il est nécessaire d'opérer avec des solutions encore plus étendues.

A l'exception de quelques matières colorantes très rapidement attaquées et décolorées et avec quelques matières colorantes basiques, la coloration due à l'addition de brome n'a aucune importance; elle est généralement d'une teinte jaunâtre et provient de l'excès de l'halogène. L'eau de chlore donne les mêmes résultats que l'eau de brome, mais ce réactif est plus ennuyeux à préparer et ne possède aucun avantage spécial.

En général, on peut dire que, si, à l'essai, une matière colorante inconnue est décolorée par le brome et recolorée par l'hydrazine, ou si la coloration obtenue avec l' α -naphтол et le carbonate de sodium est différente de celle obtenue avec le carbonate de sodium seul, c'est qu'on est en présence d'une matière colorante dérivée du goudron de houille.

H. C.

Salicylate de soude. — M. P. BOHRISCH (*Pharmaceutical Journal*, 1912, I, p. 689). — La recherche des chlorures dans le salicylate de soude au moyen de l'azotate d'argent dans la solution faiblement alcoolique et acidulée par AzO^3H peut induire en erreur. Des échantillons de sel pur ont donné un trouble dû à la formation de salicylate d'argent, qui n'est soluble qu'à la faveur d'un grand excès d' AzO^3H .

A. D.

Recherche du brai d'huile minérale dans les résidus de distillation des graisses. — M. J. MARCUSSON (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1913, p. 367, d'après *Mill. v. Materialprufungsamt*, 1912 p. 186). — Cette recherche, qui a surtout un intérêt fiscal, est facile en utilisant les propriétés différentes des éléments insaponifiables; de plus, les solutions éthérées de ces brais se comportent différemment vis-à-vis du bromure de mercure, et l'on peut, par ce moyen, déceler facilement de très petites quantités de brai d'huile minérale. On peut conclure qu'un résidu de distillation est exempt de ce brai si l'indice de saponification est voisin de la limite supérieure (100) ou si les parties insolubles sont, après la détermination de cet indice, pulvérisées et non poisseuses comme le produit initial, ou enfin si les parties huileuses obtenues après traitement par la benzine et

SO²H² ne représentent pas plus de 15p.100 du brai et ont à 15° un indice de refraction inférieur à 1.510. Le brai de goudron de houille se comporte comme celui d'huile minérale à l'essai au bromure de mercure; on peut l'identifier facilement si c'est nécessaire. Le brai de goudron de lignite est décelé facilement par l'épreuve de Græfe au chlorure de diazobenzol.

E. S.

Recherche du formol dans l'urine. — M. BURNAM (*Berliner klinische Wochenschrift*, 1912, p. 2372). — L'auteur recommande la méthode suivante : on ajoute, à 10 cc. d'urine; 3 gouttes d'une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine (à 0.5p.100) et 3 gouttes de nitroprussiate de sodium (à 5p.100) ; on fait ensuite couler quelques gouttes d'une solution concentrée de soude caustique le long des parois du tube ; si l'urine contient du formol, il se forme une coloration rouge foncé, qui passe successivement au vert foncé et au jaune clair. En l'absence du formol, il se forme une coloration rougeâtre, qui passe ensuite au jaune clair.

A. B.

Dosage de la magnésie dans les sels minéraux. — M. G. HESSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 314, d'après *Kali*, 1912, p. 609). — D'après une proposition de Hundeshagen, on peut remplacer la calcination du phosphate ammoniacomagnésien et la pesée du pyrophosphate par un titrage alcalimétrique du précipité. D'après les essais de l'auteur, cette méthode donne d'aussi bons résultats que la méthode pondérale ordinaire et elle est plus rapide.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Der heutige Stand der Synthese von Pflanzenalkaloiden (Etat actuel de la synthèse des alcaloïdes végétaux), par le Dr Hugo BAUER. Un volume de 144 pages. (Friedr. Vieweg et Sohn, éditeurs à Brunswick) Prix : broché 4 marks 50, relié 5 marks 20. — Cet ouvrage fait partie de la collection « Die Wissenschaft ».

La complexité de la formation des corps chimiques dans la nature vivante est particulièrement visible dans la chimie des alcaloïdes. La structure chimique de ces corps n'a pu, la plupart du temps, être élucidée que par des études longues et difficiles.

Pour certains, la formule de constitution n'a pas encore pu être fixée définitivement. Dans ces conditions, la synthèse des alcaloïdes a présenté de très grandes difficultés ; les méthodes ordinaires de la chimie organique n'y ont pas suffi ; il a fallu trouver de nouvelles réactions.

Toutefois le nombre des alcaloïdes reproduits chimiquement augmente tous les jours. L'ouvrage de Bauer est un exposé d'ensemble des résultats atteints dans cette voie jusqu'ici. Il traite successivement des alcaloïdes du groupe de la pyridine, du groupe du tropane (tropéine, atropine, cocaine, etc.), du groupe de l'isoquinoline, de la purine, des bases oxyphénylalkylamines, de la formation de certains alcaloïdes par d'autres et de la synthèse des produits de dissection des alcaloïdes.

L'exposé très clair et très complet du Dr Bauer intéressera vivement les chimistes qui s'occupent des questions théoriques de synthèse, ainsi que ceux qui se livrent à la fabrication des produits alcaloïdiques pour l'usage thérapeutique. E. S.

Les laboratoires sidérurgiques. manuel pratique à l'usage des chimistes métallurgiques, par A. LEDEBUR, professeur à l'Académie royale des mines de Freyberg, 9^e édition revue par W. HEIKE, professeur à l'Académie royale des mines de Freyberg, et traduite de l'allemand par Michel DIAMANT, licencié ès sciences, et Maurice COSTE, préparateur à la Sorbonne. 1 vol. de 224 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands Augustins, Paris). Prix : 6 francs. — Le manuel de Ledebur a eu en Allemagne un succès considérable. Le nom de l'auteur y a contribué, mais il n'aurait point suffi à le justifier. Ce succès s'explique parce que ce livre contient une mise au point exacte des méthodes d'analyse.

Dans les gros ouvrages, on est noyé par le nombre de méthodes qui sont offertes. En analyse, lorsqu'on présente un grand nombre de méthodes différentes pour un cas détermine, on peut conclure qu'aucune d'elles n'est bonne. Le manuel de Ledebur est présenté, au contraire, sous une forme très concise, qualité qu'on rencontre rarement dans les ouvrages de langue allemande. On n'y trouve pas de descriptions oiseuses. Nous n'avons aucun ouvrage analogue en langue française.

La traduction française du livre de Ledebur rendra donc de grands services en permettant à notre sidérurgie de se tenir à la hauteur des progrès modernes.

Les conserves de tomates, par le Dr CARLES, chimiste-expert. brochure de 22 pages. (Feret et fils, rue de Grassi, Bordeaux, et Mulo, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 1 fr. 05 franco poste). — M. Carles, auteur de nombreux travaux concernant les matières alimentaires, fait ressortir, en un langage simple et avec sa rigueur scientifique accoutumée, le côté hygiénique de la tomate; il indique comment on prépare les diverses variétés de conserves et en quoi les unes sont hygiéniquement supérieures aux autres. Il démontre dans quelles conditions le métal employé pour la confection des boîtes qui renferment les conserves de tomates peut avoir des conséquences fâcheuses sur la salubrité du produit.

Le Dr P. Carles a formé un tableau comparatif d'analyses des principes alimentaires constituants de 34 échantillons de tomates. Tous, et pour cause, ont été achetés directement chez les détaillants, ainsi que le font les consommateurs.

Les marques analysées figurent sur une liste par ordre alphabéti-

que, mais il est entendu que nul ne peut reconnaître les résultats afférents à chacune de ces marques. Les marques girondines ont été pourtant séparées des autres, de telle sorte qu'il ressort simplement, pour leur ensemble, une supériorité marquée pour leurs rendements analytiques.

Dans le chapitre concernant les fraudes, on trouve les conditions que doivent remplir, pour être réputées légales et marchandes, les purées simples et celles qui sont réduites ou concentrées. Il est question aussi des colorants. M. Carles montre enfin l'erreur hygiénique que commettent les ménagères en ajoutant de l'acide salicylique dans leurs conserves.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

JEUNE CHIMISTE désire trouver situation intéressée dans laboratoire ou industrie. — S'adresser à M. DERVEAUX, 43, rue du Midi, à Tourcoing (Nord).

INGÉNIEUR CHIMISTE diplômé de Nancy, 27 ans, très au courant des analyses industrielles et commerciales, demande place. Excellentes références. Pretensions modestes. — Ecrire au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales J. K.

À VENDRE collection complète du *Moniteur scientifique* Quesneville (1857 à 1912), relié et en parfait état. — S'adresser à M. Rocques, 6, place Voltaire.

CESSION OU LICENCE DE BREVET D'INVENTION

MM. SRANGE et BURRELL, titulaires du brevet français n° 415 818, en date du 26 février 1910, pour *perfectionnements dans la fabrication du vernis*, seraient désireux d'accorder des licences d'exploitation de leur invention ou céder les droits attachés à leur brevet.

Pour tous renseignements, s'adresser à MM. ARMENGAUD JEUNE et FILS, ingénieurs-conseils, 23, boulevard de Strasbourg, à Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'acide tartrique du vin par volumétrie physico-chimique,

PAR MARCEL DEBOUX.

La plupart des procédés de dosage de l'acide tartrique total du vin reposent sur la précipitation du bitartrate de potassium ; ils diffèrent entre eux par la nature du sel de potassium réactif et par la nature du milieu dans lequel se produit la cristallisation du tartre. Leur principal inconvénient consiste en ce que le dépôt du précipité cristallin exige de un à trois jours et que les résultats ne sont pas indépendants de la méthode adoptée. Les praticiens qui ont eu l'occasion de doser l'acide tartrique simultanément par plusieurs procédés ont fréquemment observé des écarts de 0gr.3 à 0gr.5 par litre. La méthode classique du bitartrate ne peut fournir des chiffres comparables que si l'on opère toujours de la même manière et dans des conditions bien déterminées.

Ces brèves considérations justifient les recherches que j'ai poursuivies pendant deux ans pour doser l'acide tartrique du vin par conductibilité. On connaît les services qu'a rendus la volumétrie physico-chimique appliquée à l'analyse des vins. Dans une série de mémoires antérieurs (1), la plupart publiés en collaboration avec M. Dutoit, nous avons montré que la méthode des conductibilités électriques permet de déterminer avec rapidité et précision les éléments suivants du vin : cendres, potasse, chaux, magnésie, sulfates, chlorures, phosphates, ammoniac, acidité forte, acidité faible, alcalinité totale, etc. La méthode physico-chimique présente, dans tous ces cas, un avantage marqué sur les méthodes volumétriques ou gravimétriques, ce qui a engagé plusieurs chimistes à l'utiliser conjointement avec les procédés courants d'analyse.

L'étude du dosage de l'acide tartrique du vin par conductibilité, que j'ai entreprise en dernier lieu, a nécessité de nombreuses expériences, qui ont exigé un temps considérable, mais nous avons pu triompher des difficultés que nous avons rencontrées.

(1) Une partie de nos recherches ont été publiées dans les *Annales de chimie analytique* de 1908 et 1910. Pour plus détails, voir DUTOIT et DEBOUX, *L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique*, chez Rouge et Cie, éditeurs, Lausanne, 1912.

Avant de décrire le procédé que je propose, il me paraît intéressant de rappeler tout d'abord quelques généralités.

Le dosage de l'acide tartrique par volumétrie physico-chimique ne présente aucune difficulté lorsque le liquide à analyser ne contient pas de substances étrangères. Il suffit de titrer la solution, neutralisée et éventuellement alcoolisée, avec un réactif qui entraîne l'acide tartrique dans une combinaison insoluble : nitrate de plomb, nitrate d'argent, nitrate de lanthane, chlorure de baryum, etc. La *courbe de précipitation* présente un point d'inflexion très net, dont l'abscisse est proportionnelle à la concentration de l'acide tartrique. La nature du milieu convenable au titrage diffère un peu suivant le réactif, les solubilités des tartrates n'étant pas identiques. Le nitrate de lanthane permet, par exemple, de titrer l'acide tartrique en solution aqueuse, tandis que les sels de baryum ne sont utilisables qu'en solution alcoolisée. Il est toujours aisé, lorsqu'on a choisi le réactif, de trouver les conditions nécessaires pour obtenir une bonne *courbe de précipitation*.

Lorsqu'on se propose de doser l'acide tartrique dans un milieu aussi complexe que le vin, l'opération est infiniment plus délicate. En effet, le vin renferme plusieurs substances qui donnent, avec les sels de plomb, d'argent, de lanthane, de baryum, etc., des combinaisons complètement ou partiellement insolubles. Ce sont les sulfates, les chlorures, les phosphates, les acides malique et succinique, qui existent dans tous les vins en proportions très variables. Si l'élimination des sels minéraux ne présente pas de difficulté, celle des acides malique et succinique est beaucoup plus difficile à réaliser. On ne connaît pas de réactifs qui, dans une solution contenant à la fois les acides tartrique, malique et succinique, précipite un seul de ces acides à l'exclusion des deux autres ; quels que soient le réactif choisi et le milieu dans lequel a lieu la réaction, il y a toujours précipitation simultanée de tartrate et de malate, ou encore de tartrate, de malate et de succinate. Les sels de potassium, seuls, ne précipitent que l'acide tartrique, mais ils sont inutilisables dans le cas particulier, parce que la lenteur de la cristallisation du bitartrate de potassium empêche la détermination de l'acide tartrique par conductibilité.

Il semblait donc impossible, à première vue, de séparer les acides organiques du vin par volumétrie physico-chimique. De longues recherches, dont je ne puis donner ici qu'un bref résumé, ont montré que cette séparation est réalisable. Les observations qui nous ont conduit à ce résultat sont les suivantes : les solubilités

des tartrates, malates et succinates, tout en étant du même ordre de grandeur, sont loin d'être identiques. Les tartrates sont généralement moins solubles que les malates, qui sont, à leur tour, moins solubles que les succinates. D'autre part, il est facile d'exagérer considérablement les différences de solubilité entre les tartrates, malates et succinates en ajoutant de l'alcool et de l'acide acétique à la solution à analyser.

Le problème consistait donc à trouver des réactifs donnant, avec les trois acides organiques, des précipités de solubilité très inégale, et à rechercher quels étaient les milieux les plus favorables à l'exagération de ces différences de solubilité. En procédant par tâtonnements, et après de nombreux essais, nous avons constaté que les sels de baryum sont les meilleurs réactifs pour séparer les tartrates d'avec les malates et les succinates, tandis que les sels de lanthane conviennent particulièrement à la séparation des tartrates et des malates d'avec les succinates.

La méthode de séparation des acides tartrique, malique et succinique, que nous avons établie en collaboration avec M. Dutoit, consiste à précipiter ces acides dans le vin par AgAzO^3 , et à redissoudre le précipité dans une solution de NaBr , de façon à obtenir les sels de sodium. On prélève ensuite trois parties aliquotes de cette solution, dans lesquelles on titre successivement :

1^o la somme tartrique + malique + succinique par $\text{La}(\text{AzO}^3)^3$, en milieu neutre contenant 50p.100 d'alcool ;

2^o la somme tartrique + malique par $\text{La}(\text{AzO}^3)^3$, en milieu acide contenant 60p.100 d'alcool et 2p.100 d'acide acétique cristallisable ;

3^o l'acide tartrique par $\text{Ba}(\text{Cl}^3\text{COO})^2$, en milieu acide contenant 85p.100 d'alcool et 5p.100 d'acide acétique cristallisable.

Cette méthode de séparation, longuement décrite ailleurs (1), est très avantageuse pour le chimiste qui veut faire des dosages en série portant sur un grand nombre de vins. Elle présente, sur les méthodes chimiques similaires, le double avantage de la précision et de la rapidité. Par contre, si l'acide tartrique est le seul élément qu'on se propose de doser — ce qui est généralement le cas dans la pratique — la méthode que je viens de décrire offre moins d'intérêt.

Il y a deux ans, nous avons préconisé, pour le dosage de l'acide tartrique total du vin par conductibilité, un procédé basé sur la pré-

(1) DUTOIT et DUBOUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4^e) 13, 1913, p. 382.

cipitation du tartrate de baryum dans un milieu très acétique et fortement alcoolisé. Le mode opératoire décrit dans la publication relative à ce dosage (1) était le suivant : on introduit dans la cuve 30 cc. de vin, 8 cc. d'acide acétique cristallisable, 1 à 1 cc. 5 d'ammoniaque normale, 0 cc. 4—0 cc. 5 de nitrate d'uranyle normal (quantité généralement suffisante pour précipiter les phosphates minéraux) et 90 cc. 3 d'alcool ; on agite pour bien mélanger les liquides, et l'on titre avec la baryte N/4.

La courbe de précipitation indique le volume de baryte nécessaire à la précipitation des sulfates et des tartrates. En retranchant la quantité qui correspond aux sulfates — quantité toujours connue lorsqu'on analyse les vins par conductibilité — on obtient le volume de réactif qui a servi à précipiter l'acide tartrique. La précision des résultats obtenus avec cette technique opératoire est de 0 gr. 1 à 0 gr. 2 par litre, ainsi que cela résulte de nombreux dosages comparatifs effectués sur des vins de provenances diverses.

Cependant, l'analyse de certains vins de l'année 1912, caractérisés par une acidité particulièrement élevée, a montré que ce procédé peut conduire à des erreurs appréciables provenant : 1^o de la précipitation simultanée des sulfate et tartrate de baryum ; ce qui entraîne parfois une déformation de la courbe de précipitation ; 2^o de la précipitation partielle du malate de baryum. Dans la plupart des cas, cette dernière cause d'erreur est négligeable, et l'on n'a pas à en tenir compte, mais, lorsque l'analyse porte sur des vins nouveaux riches en acide malique, la précipitation d'une petite quantité de malate de baryum, qui a toujours lieu dans ces conditions, fausse le dosage de l'acide tartrique.

Je me suis alors proposé de rendre ce dosage applicable à tous les vins, quelle que soit leur composition. Les nouvelles recherches que j'ai entreprises dans ce but ont montré que, si l'on veut conserver à la méthode son caractère général, il est indispensable de précipiter au préalable les sulfates et de faire varier le mode opératoire suivant la nature du vin soumis à l'analyse.

Dans le cas de vins contenant peu d'acide malique, on dosera l'acide tartrique par l'acétate de baryum normal environ, en milieu très alcoolisé (80-85 p. 100 d'alcool). Si le vin à examiner est riche en acide malique, le dosage de l'acide tartrique sera effectué avec la baryte N/4 dans un milieu moins alcoolisé. L'emploi de la baryte, dans cette dernière hypothèse, est préférable

(1) Voir DUTOIT et DEBOUX, *L'analyse des vins par colométrie physico-chimique*, p. 172.

parce que ce réactif conduit à des courbes de précipitation plus nettes que l'acétate de baryum.

Le mode opératoire que je décris ci-dessous comporte plusieurs techniques ; on dosera l'acide tartrique par l'une ou l'autre de ces techniques, suivant que l'acidité du vin (au tournesol) sera plus ou moins considérable. En effet, le dosage de l'acidité permet de se faire une idée relativement à la quantité d'acide malique contenu dans le vin. On pourra, par exemple, affirmer que, dans un vin pauvre en acidité, il n'y a que des traces d'acide malique, tandis qu'au contraire on pourra présumer une forte quantité de cet acide dans un vin qui aurait une acidité très élevée.

Mode opératoire. — Il est indispensable de connaître les teneurs en sulfates et en acidité du vin à analyser. Ces quantités sont déterminées très facilement par volumétrie physico-chimique au moyen d'une courbe à la baryte N/4.

Sans insister sur la technique des titrages par conductibilité, décrite minutieusement dans la publication citée plus haut, il convient d'attirer l'attention sur l'importance qu'il y a à opérer à une température rigoureusement constante et à effectuer les mesures de conductibilité avec le plus grand soin. Des écarts de température de plus de 0°05 à 0°1 et des erreurs de lecture sur la réglette du *pont* dépassant 0 millim.5 à 1 millim. seraient une source continuelle de mécomptes. Un opérateur exercé surmonte facilement ces difficultés lorsqu'il dispose d'un thermomètre de cuve très sensible et qu'il prend toutes les précautions d'usage.

Les réactifs utilisés sont l'acétate de baryum normal environ et la baryte N/4. Le titre exact en Ba de ces solutions est déterminé, soit par gravimétrie, soit de préférence par conductibilité.

La courbe de précipitation du tartrate de baryum — obtenue en portant en abscisses les cc. de réactif et en ordonnées les conductibilités $\left(\frac{a}{100 - a} \right)$ correspondantes — est formée de deux droites reliées par une partie incurvée ; le point d'inflexion se trouve à la rencontre des deux droites prolongées. Les figures 1 et 2 reproduisent les courbes obtenues avec l'acétate de baryum (ABC) et avec la baryte (DEF).

Pour pouvoir tracer une courbe avec précision, il est nécessaire de déterminer un nombre suffisant de points ; en d'autres termes, il convient de ne pas arrêter trop tôt le titrage, et de

faire encore quelques additions de réactif lorsque le point d'inflexion B ou E est dépassé.

On disposera, en outre, d'une liqueur normale d'acide tartrique (7 gr. 5 p. 100) et d'une liqueur normale de nitrate d'uranyle (25 gr. 2 p. 100).

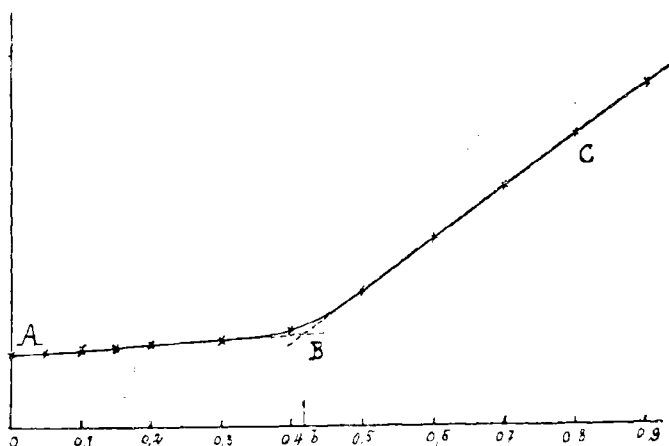


Fig. 1.

A. — Vins dont l'acidité est inférieure à 90 cc. normal par litre.
— On introduit dans la cuve 15 cc. de vin, auquel on ajoute : (a) la quantité exacte de baryte nécessaire à la précipitation des sulfates ;

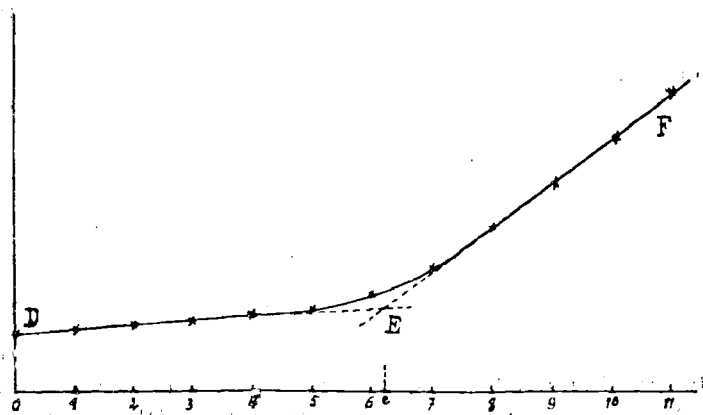


Fig. 2.

tes ; (b) 0 cc. 15 de nitrate d'uranyle N pour précipiter les phosphates ; (c) 5 cc. d'acide acétique cristallisable ; (d) 1 cc. environ de NaOH normale ; (e) 80 cc. d'alcool à 95° ; on agite pour mélanger les liquides, et l'on titre par l'acétate de baryum. Les addi-

tions de réactif se font par 0 cc. 05 à 0 cc. 1 au moyen de la petite burette de 1 cc. divisée en centièmes.

Ce dosage conduit toujours à des résultats trop faibles : les sels de chaux, qui existent dans tous les vins, provoquent la précipitation partielle de tartrate de calcium insoluble. On tient compte de cette petite cause d'erreur dans les calculs en ajoutant 0,3 au chiffre obtenu exprimant l'acide tartrique en gramme par litre.

En appelant n la fraction de cc. d'acétate de Ba. utilisée et t le titre de la liqueur, on a :

$$\text{Acide tartrique, en gr. p. 1000} = (n \times t \times 5) + 0,3$$

B. — *Vins dont l'acidité est comprise entre 90 et 115 cc. normal par litre.* — Le dosage est effectué sur 30 cc. de vin, auquel on ajoute : (a) la quantité exacte de baryte nécessaire à la précipitation des sulfates ; (b) 0 cc. 3 de nitrate d'uranyle normal ; (c) 8 cc. d'acide acétique cristallisable ; (d) 1 cc. de soude normale ; (e) 0 cc. 5, exactement mesuré, d'acide tartrique normal ; (f) 70 cc. d'alcool à 95°.

On renverse la cuve entre les mains, et l'on titre avec la baryte N/4, qu'on ajoute par portions de 1 cc. La chaleur de neutralisation fait monter la température de quelques dixièmes de degré ; aussi le titrage est-il facilité en opérant à une température de 3 à 4° supérieure à celle du laboratoire.

De la quantité d'acide tartrique calculée on retranche la quantité qui avait été ajoutée (0 cc. 5 normal), dans le but de favoriser la formation immédiate de précipité.

$$\text{Acide tartrique, en gr. p. 1000} = (n - 2) 0,625.$$

C. — *Vins dont l'acidité est comprise entre 115 et 140 cc. normal par litre.* — On procède comme en B, sauf qu'on ajoute 60 cc. d'alcool (au lieu de 70).

D. — *Vins dont l'acidité est supérieure à 140 cc. normal par litre.* — On procède comme en B, sauf qu'on ajoute 50 cc. d'alcool à 95°.

Exemples :

I. — VIN ROUGE 1912.

Acidité = 76 cc. N p. 1000

R = 400 ohms $t = 20^\circ$

Réactif : $(\text{CH}^3\text{COO})_2\text{Ba}$, 0,89 normal

II. — VIN BLANC 1913.

Acidité = 124 cc. N p. 1000

R = 170 ohms $t = 19^\circ$

Réactif : $\text{Ba}(\text{OH})_2$, N/4

Réactif	$\alpha(1)$	$\frac{\alpha}{100 - \alpha}$
0 cc.00	44,95	0,816
0 cc.05	45,00	0,818
0 cc.10	45,08	0,821
0 cc.15	45,18	0,824
0 cc.20	45,25	0,826
0 cc.30	45,45	0,833
0 cc.40	45,70	0,841
0 cc.50	46,10	0,855
0 cc.60	46,65	0,874
0 cc.70	47,20	0,894
0 cc.80	47,75	0,914
0 cc.90	48,28	0,934
1 cc.00	48,8	0,953

Réactif	α	$\frac{\alpha}{100 - \alpha}$
0 cc.	46,8	0,879
1 cc.	47,08	0,890
2 cc.	47,3	0,898
3 cc.	47,58	0,907
4 cc.	47,88	0,919
5 cc.	48,35	0,936
6 cc.	48,95	0,959
7 cc.	49,73	0,989
8 cc.	50,65	1,026
9 cc.	51,7	1,070
10 cc.	52,83	1,020
11 cc.	52,93	1,070

Inflexion à 0 cc.42 :

$$0,42 \times 0,89 \times 5 = 1,87$$

$$\text{correction} = 0,30$$

$$\text{Acide tartrique} = 2,17 \text{ gr. p. 1000}$$

Inflexion à 6 cc.45 :

$$(6,45 - 2) 0,625 = 2,59 \text{ gr. p. 1.000 d'acide tartrique.}$$

* *

Il m'a paru intéressant de doser l'acide tartrique total dans quelques vins par la méthode des conductibilités et par les procédés officiels français (KBr, mélange éthéro-alcoolique) et par le procédé allemand (KCl et CH^3COOK , 30 p. 100 d'alcool). Dans le tableau suivant, qui résume ces expériences, j'ai fait figurer, en outre, les teneurs en acidité et en sulfates des vins examinés.

Acidité cc. normal p. 1000	Sulfates gr. K^2SO^4 p. 1000	Acide tartrique, en gr. par litre		
		M. off. allem.	M. off. franç.	Conductibilité
60	0,54	2,65	2,55	2,60
63	0,56	2,90	2,85	2,65
64	0,45	1,33	1,44	1,39
68	0,90	2,26	2,29	2,30
75	0,43	2,04	2,25	2,26
76	0,44	2,30	2,25	2,17
78	0,43	1,62	1,73	1,73
83	0,63	2,59	2,72	2,63
87	0,35	2,33	2,40	2,25
88	0,54	2,77	2,92	2,92
90	2,00	2,90	2,40	2,81
92	0,52	2,15	2,19	2,31
95	0,45	2,42	2,34	2,38
105	1,02	3,43	3,51	3,44
107	1,59	3,81	3,42	3,68
111	2,13	3,23	2,63	3,38
115	0,41	2,98	2,97	2,99
120	0,26	2,18	2,22	2,51
138	0,37	3,52	3,30	3,23
147	0,18	3,37	3,45	3,68
167	0,29	3,25	3,19	3,37

(1) α est la longueur exprimée en centim., lue sur la règlette du pont de Wheatstone.

Ces chiffres montrent que : 1^o pour les vins peu acides, les trois méthodes de dosage fournissent des résultats très concordants ; 2^o pour les vins très acides, la concordance est moins bonne ; 3^o le procédé officiel français conduit à des valeurs trop faibles, lorsque le vin renferme une grande quantité de sulfates.

Conclusions. — La méthode que je viens de décrire est susceptible d'intéresser le chimiste qui analyse déjà les vins par volumétrie physico-chimique. Connaissant l'acidité du vin et sa teneur exacte en sulfates (déterminées par une courbe à la baryte N/4), il pourra, par un simple titrage qui dure 10 à 15 minutes, doser l'acide tartrique total du vin avec une précision égale, sinon supérieure, à celle des procédés usuels. Les résultats sont toujours rigoureux lorsqu'il s'agit de vins peu acides ; ils sont, par contre, un peu moins exacts dans le cas de vins contenant une proportion anormalement élevée d'acide malique.

J'ajoute, en terminant, que, si le vin à examiner avait été additionné d'acide citrique, celui-ci serait compté comme acide tartrique. Il conviendrait alors de doser l'acide tartrique par la méthode du bitartrate de potassium ou celle du racémate de calcium (1), et de déterminer l'acide citrique par différence.

Destruction de fortes quantités de matières organiques par le procédé Kjeldahl,

PAR M. EMILE CARPIAUX,

Assistant à la Station de chimie et de physique agricoles de Gembloux.

L'oxydation des matières organiques par la méthode Kjeldahl s'applique généralement à des prises d'essais de 1 à 5 gr. maximum. Dans les conditions normales, on éprouve même parfois des difficultés à maintenir dans le ballon la mousse abondante qui se produit au début, surtout si l'on traite des produits riches en matière grasse. Des opérateurs ont tourné partiellement la difficulté en projetant, à plusieurs reprises, la matière à oxyder dans SO_2H^2 bouillant, mais ce procédé n'est pas exempt de dangers et n'assure pas une réussite certaine.

Depuis longtemps, à la *Station de chimie et de physique agricoles de Gembloux*, nous opérons couramment la kjeldahlisation sur des prises de 20 à 30 gr. de matière organique en vue du dosage simultané de l'azote et de l'acide phosphorique ; le nombre d'attaques manquées est pour ainsi dire nul. Voici la méthode suivie :

(1) A KLING, *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 209.

La prise d'essais, qui peut atteindre 30 gr. (paille ou foin), est introduite dans un ballon Kjeldahl de 500 cc. ; on verse un nombre de cc. de SO^4H^2 égal, tout au plus, à celui des grammes de matière sèche à attaquer ; on agite fortement pour ramasser le tout en une boule agglutinée qu'on abandonne pendant une heure environ. La masse s'échauffe, se boursoufle et forme un bloc de charbon spongieux analogue à celui qu'on obtient lors du traitement du sucre pour le dosage des cendres sulfuriques. On peut hâter la carbonisation de la matière en chauffant modérément et avec précaution. Lorsque la masse paraît bien sèche, on ajoute le mercure, et l'on peut verser en une seule fois la quantité d'acide sulfurique qu'on juge nécessaire pour l'oxydation ; il ne se produit pour ainsi dire plus de mousse, et une surveillance de quelques minutes est toujours suffisante.

L'oxydation étant terminée, la quantité de SO^4H^2 restant dans le ballon est parfois exagérée au point de rendre les dosages d'azote et d'acide phosphorique incommodes ou peu précis ; on parvient à éliminer l'excès d'acide en projetant dans l'acide bouillant des morceaux de sucre pur jusqu'à réduction convenable du volume.

La solution obtenue peut servir au dosage de l'azote, de l'acide phosphorique et de la chaux.

Recherche des silicates solubles dans les savons, et action du chlorure de sodium sur les silicates solubles,

Par M. E. ISNARD,

Pharmacien major à l'hôpital militaire de Bel-Abbès.

Les auteurs sont assez sobres de renseignements sur les moyens de rechercher les silicates dans les savons. La plupart se bornent à prescrire de procéder à cette recherche dans le résidu qu'on obtient en dissolvant le savon dans l'alcool à 90°, sans donner de technique spéciale pour cette recherche.

M. le docteur Ahmed-Husseïn, chimiste expert des douanes de Constantinople (1), à la suite des difficultés qu'il a éprouvées pour rechercher le silicate de soude par les procédés classiques, a imaginé un procédé qui lui donne de bons résultats et qui nous a donné aussi toute satisfaction. Les améliorations qu'il a apportées dans la technique consistent à ajouter de la soude caustique pour faciliter la dissolution du silicate et à précipiter la silice par l'ammoniaque après addition d' HCl . Nous avons

(1) *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 314.

retrouvé, dans le précis de chimie analytique d'Engel et Sylva, ce procédé de précipitation de la silice dans les solutions diluées de silicate de soude.

Il nous a paru possible de simplifier le mode de recherche des silicates dans les savons. C'est ainsi que nous avons pu effectuer dans la liqueur obtenue en filtrant sur un papier mouillé une solution aqueuse de savon dans laquelle on avait précipité les acides par HCl par exemple. Le filtratum, additionné d'un léger excès d'ammoniaque, nous a donné un précipité dans le cas de la présence d'un silicate. On peut donner plus de sensibilité au procédé en concentrant le filtratum au bain-marie. (On peut sur le filtre dissoudre les acides gras au moyen de l'éther et les doser par évaporation de la solution étherée.)

Si, dosant les acides gras par le procédé préconisé par M. Telle (1), on recueille le liquide aqueux séparé de la solution étherée, on peut de même, dans ce liquide, déceler la présence des silicates par addition d'ammoniaque.

Nous avons recherché aussi s'il était possible de déceler les silicates dans le liquide obtenu en filtrant une solution aqueuse de savon dans laquelle on avait précipité celui-ci par un excès de chlorure de sodium.

Ayant opéré sur un savon qui contenait un silicate, nous avons été d'abord surpris de ne pas en trouver de quantité notable dans le filtratum.

Nous avons pu nous rendre compte qu'une solution de silicate de potasse, traitée par le chlorure de sodium à saturation, laisse précipiter de la silice gélatineuse. Nous avons pu constater que la précipitation est à peu près totale. Cette réaction ne se produit pas en milieu acide, c'est-à-dire lorsqu'une solution étendue de silicate a été préalablement traitée par un acide. On doit, dans ce cas, neutraliser la solution par un alcali fixe (l'ammoniaque entraînant la précipitation de la silice sans l'intervention du chlorure de sodium) (2).

Nous pouvons rapprocher cette réaction des silicates de celle donnée par tous les auteurs, qui consiste à précipiter, dans un silicate soluble, la silice par le chlorure d'ammonium. Cette réaction ne se produit pas en milieu acide.

Le chlorure de sodium ne précipite la silice d'un silicate qu'au-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 367.

(2) Nous avons constaté, au cours de nos expériences, que le sulfate de soude agit sur les silicates solubles de la même façon que le chlorure de sodium et dans les mêmes conditions.

tant que la liqueur traitée en est saturée; il en est de même pour le chlorure d'ammonium.

L'addition de chlorure de sodium dans une solution très étendue d'un silicate rend plus sensible la précipitation par l'ammoniaque.

Le chlorure de sodium n'exerce aucune action sur les solutions de sel d'aluminium, d'alun de potasse par exemple. Cela n'a rien d'étonnant, si l'on considère la réaction acide des solutions d'alun.

Aussi, pour nous placer dans les mêmes conditions que pour la solution de silicate, nous avons alcalinisé la solution d'alun par un excès de lessive de soude jusqu'à ce que la liqueur fût limpide; nous avons fait agir alors le chlorure de sodium, qui n'a déterminé aucune précipitation. Cette réaction peut être utilisée en certains cas pour différencier un silicate d'un sel d'aluminium.

Lorsqu'un savon donne un résidu insoluble dans l'alcool et qu'on traite ce résidu comme l'indique M. Ahmed-Hussein, le précipité peut être dû à la présence d'un sel d'aluminium, aussi bien qu'à celle d'un silicate; il en est d'ailleurs de même lorsqu'on traite par l'ammoniaque le soluté aqueux obtenu dans le procédé de M. Telle. Cette confusion n'est guère à redouter parce qu'on n'a jamais signalé l'alun comme ayant été introduit frauduleusement dans un savon, mais il pourrait l'être à titre médicamenteux. On aurait, dans ce cas, à rechercher le silicate dans un savon à l'alun. On pourrait alors traiter le soluté aqueux, séparé des acides gras, par le chlorure de sodium à saturation après neutralisation par la soude en excès. On aurait un précipité de silice, et l'alumine resterait en solution.

Recherche de l'acide picrique dans les urines,

Par M. E. ISNARD,

Pharmacien-major à l'hôpital militaire de Bel-Abbès (Algérie).

Plusieurs de nos confrères ont déjà signalé des épidémies de pseudo-ictère dues à l'ingestion d'acide picrique. Cet ictère d'un genre spécial sévit à Bel-Abbès à l'état endémique.

Nombreux sont les légionnaires qui ont recours à ce médicament pour goûter les douceurs du *farniente*. Aussi avons-nous souvent à effectuer sa recherche dans l'urine.

Une urine renfermant de l'acide picrique présente toujours une teinte jaune-rougeâtre; de plus, son acidité est assez élevée (2 à 3 gr. par litre, titrée à la phénolphtaléine et exprimée en acide oxalique.)

Parmi les réactions citées par les auteurs, nous avons recherché celles qui donnaient le résultat le plus sûr et le plus rapide.

Nous avons essayé d'abord sur l'urine la réaction au bleu de méthylène, qui donne une coloration variant du violet au vert, mais qui donne toujours, en traitant par le chloroforme, une solution chloroformique verte. Nous avons traité ensuite l'urine à chaud par la soude et le sulfure d'ammonium, afin d'obtenir la coloration rouge due à l'acide picramique. Cette réaction ainsi effectuée a donné, surtout avec les urines ne contenant que peu d'acide picrique, une coloration très faible et très incertaine ne permettant pas de conclure à la présence de ce médicament.

Afin de donner à cette réaction plus de sensibilité, nous prenons 5 cc. d'urine, que nous chauffons jusqu'à l'ébullition dans un tube à essais avec un égal volume de solution aqueuse saturée de soude. Aussitôt après, nous versons, à la surface du liquide, en évitant le mélange, 1 cc. environ de sulfure d'ammonium ; nous voyons apparaître aussitôt, à la surface de séparation des deux liquides, un anneau rouge d'acide picramique d'autant plus intense que la proportion d'acide picrique dans l'urine est plus considérable. En regardant le tube à essais sur un fond blanc, l'anneau rouge apparaît mieux.

Lorsque la proportion d'acide picrique est très faible et que la réaction précédente ne donne rien de précis, nous traitons, dans une ampoule à décantation, 100 cc. d'urine par 20 cc. d'éther ; nous agitons longuement, mais doucement, pour éviter l'émulsion ; nous laissons reposer ; nous séparons la solution éthérée, que nous abandonnons à l'évaporation spontanée ; nous reprenons le résidu par quelques cc. d'eau distillée, et nous appliquons alors à cette solution la réaction précédente. On peut ainsi déceler de très faibles quantités d'acide picrique.

Le fluor dans les réactifs,

Par M. P. CARLES.

Dans des notes antérieures, nous avons établi que le fluor existe non seulement dans l'eau de mer et dans les coquilles des mollusques qui vivent dans son sein, mais aussi dans les coquilles de tous ceux qu'on trouve en eau douce et même dans les champs.

Nous avons également constaté la présence de ce corps dans la plupart des eaux minérales. Il nous paraît rare dans les eaux de source, mais assez commun dans celles des puits.

En outre, il est aisé de le déceler dans les os des animaux, et particulièrement dans les dents.

On le rencontre généralement dans les cendres des divers organes végétaux; mais, pour l'isoler des graines, il est prudent et parfois nécessaire d'en éliminer d'abord la majeure partie des phosphates qui s'y accumulent et qui le dissimulent.

Cependant, il ne faut pas oublier que, pour éviter toute erreur, il y a lieu de se méfier beaucoup des réactifs généraux; car un grand nombre d'entre eux sont fluorés et parfois en notable proportion. Nous allons en donner des exemples frappants.

L'acide sulfurique est heureusement, dans le commerce des produits chimiques purs, celui qui, à l'égard du fluor, mérite le plus souvent cette appellation; on en pressent le motif. Cet acide bout à 325 degrés, tandis que le point d'ébullition de l'acide fluorhydrique n'atteint même pas 30 degrés; lorsque ce dernier est mélangé à l'acide sulfurique, il est aisé de le séparer en rejetant les produits de tête qui passent à la distillation et qui contiennent l'acide fluorhydrique.

Pour essayer la pureté de l'acide sulfurique normal, il nous a toujours paru suffisant d'en chauffer directement une cinquantaine de grammes dans un creuset de platine recouvert d'une plaque de verre refroidie. Si l'on a recouvert de cire la face de cette plaque qui regarde le creuset et si l'on a ménagé des réserves en y écrivant avec une pointe d'os, les vapeurs acides forment sur les parties mises à nu une sorte de gravure.

L'acide chlorhydrique dit pur est, lui aussi, le plus souvent exempt de fluor. Pour l'essayer, nous opérons également sur 50 gr., et, selon les circonstances, nous opérons de deux façons différentes: dans le premier cas, nous le saturons aux 9/10 à peu près avec l'ammoniaque liquide; nous ajoutons de l'acétate de baryte, une goutte d'acide sulfurique et enfin de l'ammoniaque de rechef, de façon à arriver à la neutralité; nous filtrons avec un peu de papier vérifié (1); nous desséchons; nous calcinons et nous passons au creuset sulfurique pour faire l'épreuve de la gravure ci-dessus indiquée. Cette méthode, surtout lorsqu'on y a la main, est d'une extrême sensibilité.

Dans le deuxième cas, nous saturons l'acide à l'aide de l'eau de baryte extra-limpide en guise d'ammoniaque, et nous continuons l'opération comme ci-dessus.

L'acide azotique exempt de fluor n'existe pas. Nous avons

(1) Il y a lieu, en effet, de se méfier de certains papiers lavés à l'eau fluorhydrique.

rencontré du fluor dans l'acide provenant des maisons de premier ordre, même lorsque, pour la circonstance, elles l'avaient purifié exprès pour nous, en employant pour cela les méthodes ordinaires. Pour déceler cette impureté, on prend un litre d'acide nitrique, qu'on soumet à la distillation, et l'on partage le distillatum en cinq fractions à peu près égales, qu'on recueille successivement. Le fluor existe dans les deux premières fractions, non dans les trois autres. La méthode d'essai, pour chaque fraction, est la même que celle employée pour l'essai de l'acide chlorhydrique.

Comme on perd ainsi une forte proportion d'acide nitrique, il nous semble préférable de décomposer par l'acide sulfurique un nitrate spécialement purifié, comme il va être dit.

Le *nitrate de potasse*, et probablement aussi celui de soude, ne sont pas plus exempts de fluor que l'acide nitrique lui-même. Les recristallisations et les filtrations sont impuissantes à éliminer cette impureté, tant qu'elle n'a pas été insolubilisée.

Pour réaliser cette insolubilisation du fluor, on fait bouillir pendant quelque temps une solution de nitrate alcalin avec un peu de nitrate de baryum et assez d'eau de baryte limpide pour communiquer une pointe d'alcalinité ; on insolubilise ensuite la baryte, d'abord à l'aide d'un courant de gaz carbonique (1), puis à l'aide d'un peu de sulfate de potasse ; on filtre sur de la pulpe de cellulose, et l'on fait cristalliser deux fois en éliminant les eaux-mères.

On peut arriver au même résultat, mais plus laborieusement, avec l'acétate de chaux pur, l'eau de chaux limpide, un courant de gaz carbonique et quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque ; on filtre pour séparer les insolubles, et l'on fait cristalliser deux fois.

La *baryte caustique* du commerce est surchargée de fluorures, mais ceux-ci y sont insolubles ; voilà pourquoi l'eau de baryte ultra-limpide n'en contient jamais, tandis qu'ils s'y manifestent brusquement dès que cette limpidité est altérée par le moindre remous des dépôts.

L'*acétate de baryte*, pour des raisons analogues, n'est exempt de fluor que lorsque ses solutions sont neutres et de limpidité irréprochable. Aussi son emploi exige-t-il de la circonspection. Pour cette raison, nous préférons user d'une solution faite avec parties égales environ de chlorure de baryum et d'acétate de

(1) Pour cet usage, nous considérons comme suspect celui des laboratoires. Nous préférons celui des siphons d'eau de Selz toujours mieux lavé. En renversant le siphon, il se dégage à volonté en dehors de l'eau.

potasse, dits purs l'un et l'autre. Le chlorure de baryum, ordinairement sans fluor, enlève à l'acétate le peu qu'il en contient toujours et l'insolubilise : de telle sorte que, si l'on ne filtre qu'après une légère ébullition et une attente un peu prolongée, on a un acétate de baryte irréprochable, avec lequel on peut procéder à la précipitation du fluor.

Le *bicarbonate de soude* est rarement exempt de fluor.

Le *bicarbonate de potasse* cristallisé, même le mieux réputé, est dans le même cas.

Pour avoir un carbonate alcalin offrant toute sécurité, nous avons jugé bon de transformer en flux blanc, par calcination, un mélange de bitartrate de potasse à 100° (1) et de nitrate de potasse purifié ainsi qu'il a été dit plus haut.

Le *carbonate d'ammoniaque*, utile pour désilicater par voie alcaline certaines eaux minérales, est *toujours* fluoruré. Nous sommes parvenu à le purifier, mais bien péniblement, en ajoutant à sa solution du bicarbonate de baryte obtenu en faisant passer un courant de gaz carbonique dans l'eau de baryte. Le mélange des deux liquides se trouble. Le fluorure est insolubilisé. On ajoute une goutte d'acide sulfurique ; on filtre, et le sulfate de baryte retient au passage le fluorure.

Mieux vaudrait peut-être sursaturer directement l'ammoniacque par le gaz carbonique bien lavé.

L'*acide acétique cristallisable*, séparé en temps voulu de ses eaux-mères, est vierge de fluor.

Enfin, il ne faut pas oublier, au cours de ces analyses spéciales, que les fluorures terreux sont beaucoup plus solubles qu'on ne le croit dans les acides, y compris l'acide acétique, et même l'acide carbonique.

Sur le dosage des cendres,

PAR M. E. ISNARD,

Pharmacien-major à l'hôpital militaire de Bel-Abbès.

Dans le dosage des cendres d'un produit liquide quelconque, il est une cause d'erreur dont on ne se méfie peut-être pas assez. Avant de soumettre la capsule ou le creuset à l'action d'une température élevée, pour l'obtention des cendres, on évapore gé-

(1) Ce bitartrate pur, relativement commun en Angleterre, aux Etats-Unis, en Australie, est préparé aussi en France, mais surtout pour l'exportation. L'espèce courante en France contient jusqu'à 8 et 10 p. 100 de tartrate de chaux, sel qu'on peut enlever par l'acide chlorhydrique et le bioxalate de potasse. (Voir *Dérivés tartriques*, IV^e édition, par P. CARLES, p. 51 et suiv. (Mulo, éditeur, Paris).

néralement la solution sur un bain-marie pour éviter l'ébullition du liquide et les pertes qui pourraient se produire par projections. Pendant cette opération, l'eau du bain-marie est projetée sur la capsule et y laisse des dépôts salins; nous avons observé, surtout avec les eaux d'Algérie, très riches en sels, des dépôts qui dépassaient un centigr. Ces dépôts résistaient à la calcination et pouvaient amener une erreur assez importante, s'ils étaient restés inaperçus, ce qui pouvait très bien arriver. Il faut donc soit évaporer la solution directement sur une petite flamme ou sur un bain-marie alimenté avec de l'eau distillée, soit essayer soigneusement la capsule avant de la porter au moufle.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche microchimique des arsénates en présence de grandes quantités de chlorures. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1913). — M. Denigès, ayant eu à examiner un sel marin alimentaire au point de vue de la présence d'une substance toxique, a pu caractériser nettement l'arsenic; avec 0gr.10 de ce sel, qui contenait environ 1 p.100 d'arsenic, il a obtenu un fort anneau arsenical.

Poursuivant ses recherches, M. Denigès a constaté que le sel examiné était très soluble dans l'eau, qu'il précipitait par le nitrate d'uranyle et par la mixture magnésienne, qu'il ne réduisait pas la liqueur cupro-potassique, qu'il n'absorbait ni chlore ni brome; l'arsenic se trouvait donc dans le sel à l'état d'arséniate et non d'arsénite ou d'acide arsénieux.

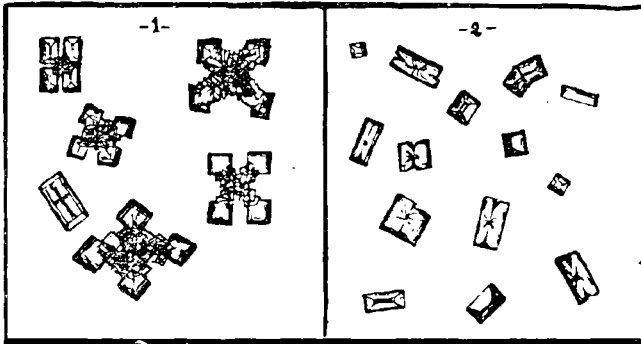
Au cours de ces essais, M. Denigès a fait une autre constatation, qui peut présenter un certain intérêt.

On sait que les solutions aqueuses d'arsénates alcalins fournissent, par addition de liqueur magnésienne, des cristaux groupés, qui affectent la forme de feuilles de fougère, comme les phosphates.

Lorsqu'un phosphate se trouve en présence d'un excès de chlorure de sodium, comme c'est le cas lorsqu'on opère sur l'urine, c'est la forme bipyramidale, ayant l'aspect de tombeau, qu'affectent les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, parce que la précipitation est lente et qu'elle a lieu dans un liquide souvent colloïdal (albumine).

Tandis que le phosphate ammoniaco-magnésien se présente presque exclusivement par pyramides groupées par quatre, ayant

l'aspect de la figure 1, l'arséniate ammoniaco-magnésien se présente, dans les mêmes conditions, en prismes isolés, offrant la forme tumulaire typique.



Pour réaliser cette différenciation microchimique dans le chlorure de sodium qu'il avait à examiner, M. Denigès a dissous 5 gr. de sel dans 25 cc. d'eau ; il a filtré, et il a déposé une goutte de filtratum sur une lame de verre ; il a déposé, au centre de cette goutte, une gouttelette de mixture magnésienne préparée avec 166 gr. de chlorure d'ammonium, 83 gr. de sulfate de magnésium (ou 120 gr. de chlorure de magnésium), 260 cc. d'ammoniaque à 22° B° et de l'eau en quantité suffisante pour compléter un litre. Sans mélanger les deux gouttes, il a laissé la diffusion s'opérer seule ; au bout d'une ou deux minutes, il a observé au microscope, sans recouvrir la goutte et à un faible grossissement (60 diamètres) ; suivant qu'il s'agissait d'un arséniate ou d'un phosphate, M. Denigès a observé les formes figurées ci-dessus. Une solution de 100 cc., renfermant 20 gr. de chlorure de sodium et 0 gr.60 ou 0 gr.80 de phosphate ou d'arséniate de sodium, permet de faire les constatations signalées par M. Denigès.

Ce caractère microchimique permet de différencier les arséniates et les phosphates, puisqu'il suffit d'ajouter la solution de ces sels d'un grand excès de chlorure de sodium pour observer les formes cristallines ci-dessus indiquées.

Dosage volumétrique du soufre dans les pyrites de fer. — M. T. MARTIN (*Moniteur scientifique*, 1914, p. 86).—

Nous avons déjà décrit le procédé de l'auteur (1), qui consiste à faire passer le soufre à l'état de Na_2SO_4 et à titrer Na_2O du sulfate après l'avoir libéré par BaO . Pour obtenir des résultats exacts, il y a lieu de tenir compte de certains détails sur lesquels l'auteur insiste actuellement.

M. Martin, en expliquant les réactions qui servent de base à la

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 476 et 477.

méthode, a dit qu'en soumettant à un courant de CO_2 une solution de baryte et de soude tenant en suspension BaSO_4 , jusqu'à bicarbonatation complète de la soude, il ne restait en solution ni sulfates, ni baryte. Or cela n'est exact qu'autant que la solution primitive renferme de la soude en quantité suffisante; si elle contenait seulement de la baryte, il resterait, après la carbonatation, du BaCO_3 dissous dans l'excès de CO_2 . Le BaCO_3 ainsi dissous exigerait de l'acide pour sa saturation, et l'on obtiendrait, par suite, un résultat en soufre un peu trop fort. Ce cas est précisément celui des cendres de fours, qui sont généralement pauvres en soufre. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit d'ajouter une quantité connue de Na_2CO_3 . Le titrage final étant effectué au moyen d' HCl N/2, le mieux sera d'employer une solution de Na_2CO_3 également N/2. C'est seulement après l'addition d'eau de baryte qu'on ajoutera 20 cc. de la liqueur de Na_2CO_3 N/2. Pour le calcul, on retranchera 20 cc. du volume d'acide N/2 utilisé.

Voici quelques autres renseignements nécessaires pour la réussite du dosage :

Solution de baryte. — Elle doit renfermer par litre 45 gr. de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou 21 gr.87 de BaO . Pour la préparer, on dissout 45 gr. de baryte hydratée pure dans l'eau chaude; on filtre rapidement, et l'on complète le litre. Cette solution est généralement trop forte. On en titre 10 cc. à l'aide d' HCl N/2; le volume nécessaire à la saturation est 5 cc.7.

Les volumes convenables de la solution à prendre sont de 60 cc. pour les pyrites et de 25 cc. pour les cendres de fours. Pour des cendres contenant plus de 3 p.100 de soufre, ce qui est rare, il faudrait utiliser un volume un peu plus fort ou réduire la prise d'essai à 2 gr.

Carbonatation. — Elle doit être surveillée; il faut éviter une action trop prolongée de CO_2 . La teinte donnée par la phénolphaléine est, au début, d'un rose vif; elle pâlit ensuite de plus en plus, et l'on doit arrêter le passage du gaz alors que la masse est encore légèrement rosée; on imprime à la fiole quelques secousses, et la décoloration complète s'achève.

Contrôle final. — Après le titrage, il est prudent de s'assurer que la baryte a bien été utilisée en quantité suffisante; on ajoute à cet effet quelques gouttes de solution de BaCl_2 ; il ne doit se produire aucun trouble.

Emploi de la fluorescéine pour la recherche des communications d'une source avec un cours d'eau contaminé. — M. DIENERT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 20 octobre 1913). — On utilise généralement la fluorescéine pour déceler les communications possibles entre certaines sources ou certains puits avec un cours d'eau déterminé. Il peut

arriver que l'expérience donne des résultats négatifs, soit parce que la fluorescéine n'arrive au cours d'eau qu'au bout de plusieurs semaines, soit parce qu'elle est tellement diluée qu'elle ne donne plus aucune coloration appréciable, soit parce qu'elle vient émerger lentement sous le lit de la rivière, soit enfin parce qu'elle va ressortir, par une source cachée, dans un cours d'eau plus ou moins éloigné

Dans le cas où l'on se croit autorisé à supposer une grande dilution de la fluorescéine, voici comment M. Diénert conseille de procéder pour déceler cette matière colorante : on fait passer l'eau contenant la fluorescéine diluée sur du sable des alluvions de la Seine préalablement lavé à l'eau acidulée ; le sable retient la fluorescéine. Il ne faut pas employer un excès d'acide, qui contribuerait à empêcher la fluorescéine de se fixer sur le sable. On traite alors le sable par l'eau ammoniacale, qui neutralise l'acide.

On peut ainsi arrêter et concentrer facilement la fluorescéine contenue dans l'eau des grandes rivières. L'évaporation de l'eau et sa concentration par la chaleur ne peuvent donner le même résultat, parce que la fluorescéine serait complètement détruite.

Recherche de la gélatine dans les boules de gomme. — M. DURIER (*Annales des falsifications* de mai 1913). — Pour rechercher la gélatine dans les boules de gomme, la méthode officielle d'analyse prescrit de dissoudre dans l'eau les boules de gommés prélevées, d'ajouter de l'alcool à la solution, de recueillir le précipité et de faire deux portions ; on traite une de ces portions à chaud par la chaux vive ou la soude caustique ; il se produit un dégagement d'ammoniaque si les boules de gomme contiennent de la gélatine. La deuxième portion est dissoute, et la solution est traitée par l'acide picrique ou par le tannin, qui précipite la gélatine.

La première de ces réactions, celle qui consiste à faire agir la chaux vive ou la soude, ne permet pas d'affirmer la présence de la gélatine, attendu que beaucoup de gommés commerciales se comportent de même avec la chaux ou la soude ; certaines gommés, traitées par la méthode Kjeldahl, donnent de 0,35 à 0,45 p.100 d'azote. On ne peut donc pas, dans les laboratoires de triage, se fier à la méthode officielle en ce qui concerne le dégagement d'ammoniaque.

M. Durier propose les réactions suivantes : on dissout une boule de gomme dans un peu d'eau ; on ajoute à la solution 4 à 5 volumes d'alcool à 95° ; on filtre le mélange ; on sépare ainsi le précipité, qu'on redissout dans la plus petite quantité d'eau possible ; on traite la solution par l'acide picrique, puis par le tannin, et on le soumet à la réaction du biuret. Cette dernière réaction est effectuée en ajoutant à la solution 1 cc. de solution de soude au

dixième pour alcaliniser fortement la liqueur; on ajoute goutte à goutte de la solution de sulfate de cuivre à 1 p.100; la première goutte donne une teinte rose-violacé qui vire au violet-bleu avec les gouttes suivantes.

Ces trois essais suffisent pour les laboratoires de triage et permettent d'effectuer rapidement et sûrement l'essai des boules de gomme au point de vue de la recherche de la gélatine. Si ces essais sont positifs, il y a lieu de faire un dosage d'azote par le procédé Kjeldhal sur le produit à examiner. D'après la quantité d'azote trouvée, on peut reconnaître la présence de la gélatine et même évaluer la proportion de cette substance, en se basant sur une teneur d'azote de 15 p.100 environ pour la gélatine et de 5 p 100 environ pour les gommés.

Réactions caractéristiques de la phénylalanine.

— M. CHELLE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1913). — Pour caractériser la phénylalanine, on se sert ordinairement d'une réaction observée par Fischer, qui consiste à oxyder ce corps à chaud à l'aide du mélange sulfochromique et à constater la formation de l'odeur caractéristique de la phénylaldéhyde qui résulte de l'oxydation. Ce procédé ne permet pas de se rendre compte même approximativement de la quantité de phénylalanine.

M. Chelle propose les deux réactions suivantes : on dissout à froid un peu de phénylalanine dans 4 cc. de SO^4H^2 , et l'on partage cette solution en deux tubes ; dans l'un on ajoute une goutte de formol ; on obtient alors une coloration orangé, qui brunit assez rapidement. Dans l'autre tube, on ajoute une goutte d'une solution au tiers de paraldehyde dans l'alcool à 90° ; il se produit, au bout de 10 minutes, une coloration jaune-citron, qui s'accroît avec le temps et qui présente, au bout d'une heure, une fluorescence verte.

On peut caractériser ainsi la présence d'un milligramme de phénylalanine. Ces réactions reposent sur la présence d'un noyau phényle qui est favorable aux réactions de condensation avec les aldéhydes de faible poids moléculaire de la série grasse.

La deuxième réaction se prête à un dosage, qu'on effectue en comparant la coloration à celle d'une solution de bichromate de potasse à 2 gr. par litre ; une solution à 1 p.100 de phénylalanine correspond, comme coloration, à cette solution de bichromate de potasse.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du carbone total dans l'acier et les alliages de fer par combustion dans un courant d'oxygène sous pression. — M. le Dr. W. E. von JOHN (*Chem. Zeitung*, 1913, p. 426). — La méthode de P. Mahler et E. Goutal pour le dosage du carbone total n'est pas à proprement parler tout à fait nouvelle. M. H. Nolly, quelques années auparavant, avait déjà décrit le principe d'une méthode semblable. L'auteur indique un dispositif qu'il a imaginé pour le dosage du carbone, qui peut être construit sans grand frais dans tous les laboratoires et qui permet d'obtenir un dosage rapide et exact.

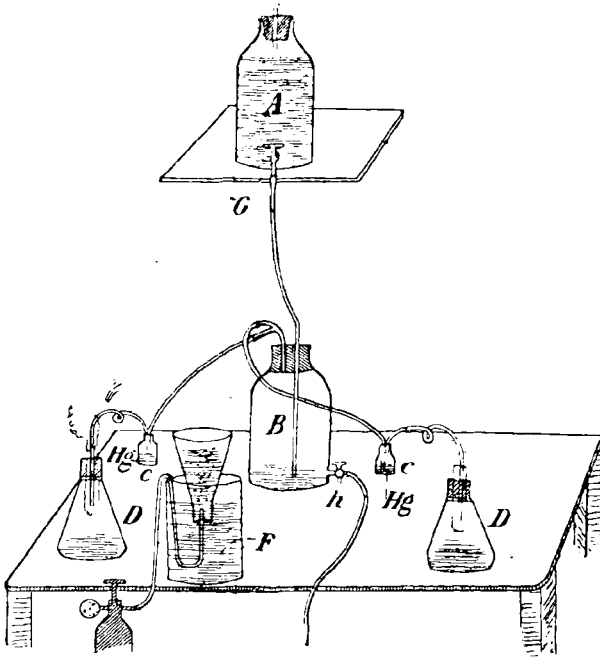


Fig. 1.

La figure 1 montre le dispositif général. Le bouchon de caoutchouc de la fiole d'Erlenmeyer D porte le dispositif pour la combustion comme le montre la figure 2. A travers le bouchon de caoutchouc *f* passent un tube en cuivre *a* et deux électrodes *c* avec extrémités mobiles *d*; *b* est un support mobile, attaché au tube *a* pour le creuset en magnésie *g*, qui reçoit la substance à analyser. Ce creuset peut être entouré d'une fine toile en fil de nickel;

pour éviter qu'il ne se brise ou que de petits morceaux ne s'en détachent; *e* est un disque en asbeste et en mica destiné à protéger le bouchon de caoutchouc.

Le mode opératoire est le suivant : en ouvrant le robinet *G*, on fait couler la lessive de potasse dans le vase *B*; on ferme avec des pinces les deux tuyaux de caoutchouc *CB*, et, par le robinet *h*, on fait arriver en *B* l'oxygène d'une bombe jusqu'à ce que tout le liquide soit remonté en *A*; on ouvre alors légèrement les pinces, de manière à faire passer un peu d'oxygène par les flacons *C*. Ceux-ci sont remplis de mercure et servent de soupapes de sûreté pour éviter une perte en CO^2 pendant la combustion.

La substance à analyser, pesée, est placée dans le creuset de magnésie, et le tube en cuivre *a* est relié par un tuyau de caoutchouc avec la soupape *C*; on remplit la fiole d'Erlenmeyer avec de l'oxygène, comme le montre le dispositif *F*; on y fait couler, au moyen d'une pipette, une quantité connue de soude titrée; on ferme rapidement, et l'on met les électrodes en communication avec la source d'énergie électrique. Pour l'allumage, on se sert d'un fil fin en cuivre. Cette méthode a l'avantage de permettre l'observation pendant la combustion et, dans le cas où des particules de matières resteraient non brûlées, de recommencer l'inflammation. Pour l'absorption de CO^2 , on se sert d'une solution de soude contenant 4 gr. de NaOH dans 1000 cc. d'eau. Comme indicateur, on se sert de la phénolphthaléine. 1 cc. de SO^4H^2 correspond à 1 milligr. de *C*.

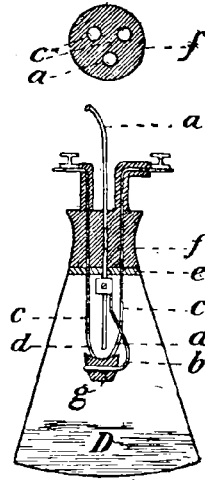


Abb. 2
Fig. 2.

La combustion se fait très rapidement; on laisse la fiole d'Erlenmeyer se refroidir après une légère agitation, et l'on titre directement.
N. B.

Quelques séparations quantitatives du néodyme.

— MM. T. O. SMITH et C. JAMES (*Chemical News*, 1913, p. 205).

— Dans le dosage des terres rares par précipitation de leurs solutions acides à l'état d'oxalates, on a constaté qu'une certaine quantité de divers autres éléments, tels que le titane, l'urane, etc. restent dans le précipité. Il a donc paru intéressant d'étudier la question au point de vue quantitatif. Le néodyme a été choisi par l'auteur à cause de l'abondance et de la pureté de ses composés.

On a préparé d'abord une solution type de chlorure de néodyme en incinérant l'oxalate pur dans une capsule de platine de façon à obtenir l'oxyde Nd^2O^3 ; on a pris un poids exact d'oxyde, qui a été dissous dans un léger excès d' HCl , excès qu'on a

chassé par une douce évaporation jusqu'à siccité. Le sel ainsi obtenu a été dissous dans l'eau ; la solution a été amenée à un volume connu et l'on a calculé le litre de la solution.

Cette solution type a été ensuite contrôlée en en prélevant 50cc., les diluant, chauffant à l'ébullition et précipitant par l'acide oxalique. Le précipité, après une heure de repos, a été lavé à l'eau froide, séché et incinéré. Du poids d'oxyde trouvé, on a calculé que la solution contenait 2gr.876 de $Nd^{2}O^{3}$ par litre et coïncidait parfaitement avec le résultat prévu. On peut donc préparer une solution type de chlorure de néodyme en dissolvant un poids connu d'oxyde dans la quantité voulue de HCl et en diluant au volume désiré.

Séparation d'avec le titane. — Pour préparer une solution type de titane, on a traité de l'acide titanique par $SO^{2}H^{2}$ chaud, afin de former un sulfate basique $(TiO) SO^{4}$; on a évaporé l'excès d'acide. La masse blanche granulée de sulfate a été dissoute par décantations répétées avec $SO^{2}H^{2}$ dilué. La solution finale contenait environ 4cc. de $SO^{2}H^{2}$ concentré par litre, quantité insuffisante pour conserver pendant longtemps le titane en solution. La solution a été titrée par précipitation à l'aide d' AzH^{3} et pesée de l'oxyde. On a trouvé 0gr.003174 par cc.

Pour effectuer la séparation, on a commencé par verser les solutions types de chlorure de néodyme et de sulfate de titane dans une solution bouillante d'acide oxalique en agitant ; il s'est formé un volumineux précipité, qui est devenu bientôt granuleux en le laissant digérer à 100° et agitant de temps à autre. Ce précipité granuleux a été facilement filtré, lavé d'abord avec une solution froide d'acide oxalique à 5p.100, puis avec de l'eau. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant.

Un autre essai de séparation du titane et du néodyme a été fait en précipitant le mélange des deux solutions par AzH^{3} et lavant à l'eau chaude les oxydes hydratés obtenus. Ceux-ci ont été repris par $AzO^{3}H$ dilué ; la solution a été évaporée à siccité au bain-marie, puis le résidu a été desséché au bain d'air à 105° . Le nitrate de néodyme a été redissous dans l'eau chaude, qui a laissé insoluble l'acide titanique. Cette méthode exige beaucoup de temps et n'est pas exacte.

N° de l'échantillon	TiO ² employé	Nd ² O ³ employé	Nd ² O ³ trouvé
1	0gr.1587	0gr.1438	0gr.1439
2	0gr.1587	0gr.1438	0gr.1437
3	0gr.07935	0gr.1438	0gr.1432
4	0gr.1587	0gr.1438	0gr.1416
5	0gr.23805	0gr.1438	0gr.1437
6	0gr.1587	0gr.1438	0gr.1438
7	0gr.1587	0gr.1438	0gr.1438
8	0gr.07935	0gr.1438	0gr.1439
9	0gr.1587	0gr.1438	0gr.1437
10	0gr.23805	0gr.1438	0gr.1407

Séparation du glucinium. — Une solution de nitrate de glucine a été faite en précipitant l'hydrate de glucine par AzH^3 et calcinant l'oxyde : on a trouvé 0gr 003824 de GlO par cc. Les sels de glucinium et de néodyme ont été mélangés en solution diluée ; celle-ci a été chauffée à l'ébullition et additionnée d'un léger excès d'acide oxalique. L'oxalate de néodyme obtenu, lavé avec de l'eau froide, a été calciné, et le néodyme a été pesé à l'état d'oxyde. Les résultats obtenus ont été les suivants :

N° de l'échantillon	GlO employé	Nd^2O^3 employé	Nd^2O^3 trouvé
1	0gr.0956	0gr.1438	0gr.1438
2	0gr.1912	0gr.1438	0gr.1436
3	0gr.2868	0gr.1438	0gr.1438

Séparation de l'uranium. — Une solution type a été préparée en précipitant à l'état d'uranate d'ammoniaque une solution de nitrate d'urane et incinérant le précipité pour obtenir l'oxyde uranoso-uranique. Le sel employé était le nitrate d'uranyl $UO^2(AzO^3)^2$, et la solution type contenait 4gr.208 de U^3O^8 par litre.

Des quantités variées de cette solution ont été mélangées avec la solution type de chlorure de néodyme, et le tout a été amené au volume de 250 cc., puis porté à l'ébullition, et le néodyme a été précipité par un léger excès d'acide oxalique, en maintenant l'ébullition pendant 15 minutes, afin de donner au volumineux précipité une forme granuleuse. Au bout d'une demi-heure, ce précipité a été filtré, puis calciné et pesé. Voici les résultats obtenus :

N° de l'échantillon	U^3O^8 employé	Nd^2O^3 employé	Nd^2O^3 trouvé
1	0gr.0604	0gr.1438	0gr.1440
2	0gr.1208	0gr.1438	0gr.1439
3	0gr.1812	0gr.1438	0gr.1440

Séparation du baryum. — Une solution titrée de chlorure de baryum a été précipitée par la méthode habituelle, et le baryum a été pesé à l'état de sulfate. Le néodyme a été séparé à l'état d'oxalate comme dans les cas précédents, et le baryum a été dosé dans le filtratum. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous :

N° de l'échantillon	$BaSO^4$ employé	Nd^2O^3 employé	$BaSO^4$ trouvé	Nd^2O^3 trouvé
1	0gr.0900	0gr.1438	0gr.0900	0gr.1432
2	0gr.1800	0gr.1438	0gr.1799	0gr.1430
3	0gr.2700	0gr.1438	0gr.2697	0gr.1433

Séparation du zirconium. — De l'oxychlorure de zirconium a été dissous dans l'eau additionnée de quelques gouttes d' HCl ; on a précipité par AzH^3 l'hydrate d'oxyde de zirconium, qui a été

calciné. La solution contenait 0gr.004156 de ZrO^2 par cc. Une portion mesurée de cette solution a été mélangée avec celle de chlorure de néodyme, et le tout a été amené au volume de 250 cc., puis porté à l'ébullition. L'oxalate de zirconium est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'acide oxalique; c'est pourquoi l'auteur ajoute un excès considérable de ce dernier composé. Après une digestion pendant quelques minutes à 100^0 , on a laissé reposer pendant quelque temps à la température ordinaire; le précipité a été filtré, lavé avec une solution d'acide oxalique à 5p.100, puis à l'eau. On a obtenu les résultats suivants :

N° de l'échantillon	ZrO^2 employé	Nd^2O^3 employé	Nd^2O^3 trouvé
1	0gr.1039	0gr.1438	0gr.1448
2	0gr.2078	0gr.1438	0gr.1449
3	0gr.3117	0gr.1438	0gr.1452

Ces résultats montrent qu'une petite quantité de zirconium a été entraînée. On pourrait éviter cet inconvénient en ajoutant le mélange des chlorures à la solution bouillante d'acide oxalique, afin de prévenir la formation d'oxalate de zirconium insoluble.

H. C.

Dosage du fluor dans les minerais de zinc. — M. S. SCHEIDER (*Oesterr. Zeits. Berg. und Hüttenw.*, 1913, p. 365, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1913, p. 754). — 10gr. de blende ou de calamine finement pulvérisés sont mélangés intimement avec 5gr. de quartz et 100cc. de SO^4H^2 concentré, puis chauffés au bain d'huile à 160^0 - 170^0 dans un ballon de 300 à 400 cc., un courant d'air sec passant à travers le ballon.

Les gaz dégagés traversent un tube en U rempli de petits fragments secs de quartz, puis un vase contenant 100 cc. d'eau; après une heure de chauffe, on remplace ce vase par un autre, et l'opération est interrompue quand il ne se sépare plus de silice; on évapore le liquide à siccité dans une capsule de platine, après addition de 2gr. de nitrate de potassium destiné à détruire l'acide sulfureux. Le résidu est repris par l'eau; on ajoute 25 cc. d' AzH^3 concentrée, et l'on fait bouillir avec du chlorure de calcium; on filtre le précipité; on calcine dans une capsule de platine; on reprend par l'acide acétique; on évapore à siccité, et l'on épuise finalement à l'eau chaude; le résidu de fluorure de calcium et de silice est calciné et pesé; cette dernière est volatilisée par l'acide fluorhydrique, puis le fluorure de calcium est de nouveau pesé.

La première pesée est utile comme contrôle, car le rapport de SiO^2 (par différence) et de CaF^2 est de $\frac{4}{3 \text{ à } 4}$. Ce chiffre est empirique. Les résultats obtenus sont trop faibles d'environ 3,5p.100 du fluor présent.

P. T.

Séparation du cadmium d'avec le zinc. — MM. W. D. TREADWELL et K. S. GUITERMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 459). — Les auteurs ont fait une étude critique de cette séparation en recourant soit à la précipitation par l'hydrogène sulfuré, soit à l'électrolyse. Leurs résultats sont résumés ci-après :

1^o La séparation par l'hydrogène sulfuré se produit dans les meilleures conditions en solution sulfurique. La quantité de zinc entraînée par le cadmium est, dans ce cas, toujours plus faible qu'en solution chlorhydrique. La solution doit contenir une dose de SO^2H^2 correspondant au titre de la liqueur quatre ou cinq fois normale ; on fait passer l'hydrogène sulfuré dans le liquide chaud jusqu'à refroidissement. Si le cadmium doit être séparé d'une quantité de zinc égale ou supérieure, il faut recommencer la précipitation. Pour cela, on dissout le sulfure précipité dans HCl dilué et chaud (1 : 1) ; on évapore, et l'on chauffe avec SO^2H^2 en petit excès pour transformer les chlorures en sulfates ; on recommence ensuite la précipitation par H^2S .

2^o Les méthodes électrolytiques sont préférables à la méthode sulfhydrique au point de vue de la rapidité et du rendement. Lorsqu'il s'agit de séparer de petites quantités de cadmium de doses de zinc ne dépassant pas 1 gr., on opère en solution oxalique chaude avec une électrode en toile ; on additionne les sulfates ou chlorures neutres de cadmium et de zinc de 8 gr. d'oxalate de potassium + 2 gr. d'oxalate d'ammonium + 0gr.3 ou 0gr.5 d'acide oxalique, et l'on électrolyse sur toile à 70-80° pendant 4 à 5 heures pour 0gr.1 de cadmium ; l'intensité du courant est réglée à 0 ampère 03 sous 1,4 à 1,6 volts. Pour maintenir les conditions d'électrolyte constantes, le vase qui le contient est recouvert d'un ballon à fond rond, qui touche le liquide et dans lequel on fait circuler de l'eau froide ; on obtient ainsi une circulation active de l'électrolyte favorable à l'opération.

3^o On peut précipiter par électrolyse en solution sulfurique des quantités de 0gr.04 à 0gr.2 de cadmium en présence de poids de zinc cinquante fois plus considérable. Les sulfates neutres sont additionnés de 5 gr. de bisulfate de sodium, et l'on électrolyse à froid avec une électrode rotative. La précipitation de 0gr.2 de cadmium dure de 30 à 60 minutes, suivant la teneur en zinc.

Il faut, pour réussir, n'employer qu'une électrode polie, chargée aussi régulièrement que possible par le courant ; une électrode en toile ne convient pas.

E. S.

Recherche qualitative des métaux du groupe du zinc. — MM. R. E. LEE, R. H. UHLINGER et T. O. AMON) (*Jour. of amer. chemical Society*, 1913, p. 566). — Les auteurs démontrent que les méthodes habituellement en usage pour la séparation des métaux de ce groupe laissent beaucoup à désirer.

et ils recommandent la marche suivante, qui permet de rechercher avec certitude au moins 1/2 milligr. de zinc, de manganèse, de nickel ou de cobalt dans 30 à 40 cc. de solution. Le réactif principal de ce groupe, employé par les auteurs, est un courant de H^2S , qui passe dans la solution rendue légèrement ammoniacale. Cette dernière doit être chauffée dans le cas où il y a moins de 1 milligr. de l'un ou de l'autre des métaux à rechercher. Par l'emploi d' H^2S en solution légèrement ammoniacale, il ne passe dans le filtratum qu'une très petite quantité de nickel, et celle-ci peut du reste être insolubilisée si l'ébullition est maintenue pendant quelques minutes. La séparation du zinc et du manganèse d'avec le nickel et le cobalt, par l'emploi d' HCl dilué, n'est pas satisfaisante, car ces derniers métaux ne sont pas complètement insolubles dans HCl , et, de plus, le sulfure de zinc, en présence des sulfures de nickel et de cobalt, n'est pas entièrement soluble dans HCl .

Le mélange des sulfures est traité par 10 à 20 cc. d' HCl dilué (1 : 12), et, s'il reste un résidu noir, on doit ajouter quelques cristaux de chlorate de potassium et porter le mélange à l'ébullition; on dilue ensuite, et l'on filtre pour séparer les sulfures insolubles. Le filtratum est évaporé à quelques cc. pour enlever l'excès d'acide et rendu ensuite alcalin avec une solution de soude à 20 p. 100; si le précipité est assez important pour donner une masse gélatineuse, on ajoute 10 à 20 cc. d'eau. Après refroidissement, on ajoute au mélange, par petites portions, un excès de peroxyde de sodium; on porte à l'ébullition et l'on filtre. Le filtratum, qui contient tout le zinc et aucun des autres métaux, est acidifié par l'acide acétique, et on le traite à chaud par un courant d' H^2S pour contrôler la présence du zinc.

Le précipité est constitué par de l'hydrate de bioxyde de manganèse, et par les hydrates des oxydes nickélique et cobaltique. Le mélange des oxydes, privés de zinc par un lavage convenable, sont dissous dans la quantité minima d' HCl dilué et chaud (1 : 12), et la solution obtenue est filtrée, concentrée à environ 2 cc. et traitée à l'ébullition par 5 cc. d' AzO^3H dilué (1 : 20) jusqu'à élimination complète de vapeurs rutilantes. A ce moment, on ajoute 10 à 20 cc. d' AzO^3H concentré (1 : 1), quelques cristaux de chlorate de potassium, et l'ébullition est maintenue pendant quelques instants. Le précipité de manganèse à l'état de bioxyde est filtré sur un entonnoir contenant une couche d'amiante, et son identité est confirmée par l'essai au peroxyde de plomb.

Le filtratum est évaporé à 5 cc. dans le but d'éliminer l'excès d'acide; on dilue avec 10 à 15 cc. d'eau; on filtre si cela est nécessaire; on ajoute de la soude caustique jusqu'à ce que la solution soit neutre ou jusqu'à ce qu'il se produise un léger précipité permanent. Cette solution est divisée en deux parties, dont l'une est examinée au point de vue du cobalt; pour cela, on l'acidifie

légèrement avec l'acide acétique, et on la chauffe avec un volume égal d'une solution saturée de nitrite de potasse. L'autre partie de la solution est traitée par le cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité de cyanure se soit juste redissous ; on chauffe pendant 2 ou 3 minutes ; on filtre si cela est nécessaire ; on rend fortement alcalin à l'aide de la soude caustique, et l'on additionne le mélange d'eau de brome jusqu'à persistance de la coloration rouge. S'il existe du nickel, celui-ci est précipité à l'état d'hydroxyde noir de nickel.

H. C.

Réactions colorées avec les sels d'or. — M. J. E. SAUL (*The Analyst*, 1913, p. 54). — L'auteur a constaté que des solutions diluées de certains composés réducteurs aromatiques, ajoutées à des solutions de sels d'or, donnent des solutions colorées d'or colloïdal. L'hydroquinone, le pyrogallol, l'acide gallo-tannique, l'acide paraoxyphénylaminoacétique (glycin), les sels de phénylhydrazine, le diamidophénol (amidol), les monométhylparaamidophénols méta et para (métol), l'orthoaminophénol associé avec l'hydroquinone dans l'ortol, et la paraphénylène-diamine, peuvent être mentionnés parmi beaucoup d'autres comme donnant cette réaction.

Si un volume de solution à 0,1 p. 100 de l'un ou de l'autre des composés précédents est ajouté à 10 volumes d'une solution contenant 0,002 p. 100 de chlorure aurique, il se produit, au bout de quelques minutes, une solution colloïdale d'or colorée en violet. La coloration varie suivant le réactif employé et suivant la concentration des solutions. Avec une solution contenant de l'acide gallo-tannique dans la proportion indiquée plus haut, on obtient une coloration rose se développant lentement. Avec le métol et l'hydroquinone, les colorations sont très belles et caractéristiques.

En étudiant ces réactions, l'auteur a observé que la paraphénylène-diamine agit différemment et que la réaction qui en résulte est d'une si extraordinaire sensibilité qu'il en propose l'emploi pour la recherche des moindres traces d'or. La coloration qui se produit est jaune-verdâtre, et elle est encore très nette avec des solutions ne contenant que 0,0005 p. 100 de chlorure d'or. La coloration est encore perceptible avec une solution de sel aurique à 0,0001 p. 100.

Cette réaction pourrait trouver son application en analyse.

H. C.

Dosage de l'ammoniaque et de l'azote. — M. A. J. VAN EYNDHOVEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 472). — L'auteur recommande un appareil beaucoup plus simple que

celui qui a été indiqué par Knublauch (1). Il consiste en une fiole de distillation fermée par un bouchon, qui laisse passer un simple tube à entonnoir, sans robinet, descendant jusqu'au fond, et un tube de dégagement se rendant, sans aucun dispositif de rétrogradation, dans une fiole qui contient la liqueur sulfurique.

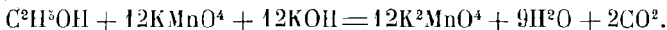
Pour doser AzH^3 dans une eau de gaz, on en laisse couler 40 cc. par le tube à entonnoir, et l'on rince le tube avec 50 cc. d'eau contenant 40 cc. de lessive de potasse à 30° Baumé; on distille jusqu'à ce qu'il ne reste plus que très peu de liquide.

Si l'on a plusieurs analyses à faire, on éloigne la fiole de condensation avec les précautions et les rinçages voulus, sans cesser de chauffer; on retire le brûleur, et, sans nettoyer, on verse la prise d'essai de l'échantillon suivant, qu'on distille comme la première. Il n'y a lieu de nettoyer la fiole de distillation entre chaque dosage que si l'on analyse des eaux concentrées ou des sulfates d'ammoniac.

Il n'y a aucuné perte, même par le tube à entonnoir.

E. S.

Dosage de l'alcool au moyen du permanganate de potassium dans les solutions très diluées. — M. H. BARENDRECHT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 167). — La méthode est basée sur l'oxydation complète de l'alcool au moyen d'une solution alcaline de permanganate de potassium :



Il faut réaliser des conditions déterminées pour obtenir l'oxydation intégrale; sinon, on n'arrive qu'à l'acide acétique, qui est très difficile à oxyder.

Si l'on a affaire à un liquide fermenté assez riche en alcool (bière ou vin) relativement à la quantité des autres substances organiques oxydables, il n'est pas nécessaire de faire de distillation préalable; on fait deux oxydations, l'une sur le liquide original, l'autre après avoir chassé l'alcool. On prépare les liqueurs suivantes :

- 1° 39 gr. de permanganate de potassium dans 4 litres d'eau ;
- 2° 80 gr. d'acide oxalique dans 4 litres d'eau ;
- 3° 150 gr. d'hydroxyde de sodium dans 1 litre d'eau ;
- 4° 2 volumes de SO^3H^2 (D = 1,84) avec 5 volumes d'eau ;
- 5° 3gr.182 de permanganate de potassium pur dans 1 litre d'eau (1 cc. de cette solution correspond à 1 cc. d'acide oxalique N/10);
- 6° 1 gr. de sucre pur commercial dans 250 cc. d'eau.

Le liquide à essayer est ramené par dilution à environ 0,2p.100

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 35.

d'alcool, 5 cc. sont évaporés au bain-marie pour chasser l'alcool. Dans une fiole ordinaire de 700 cc., on verse 100 cc. de la solution n° 1, 40 cc. de solution n° 3, et l'on chauffe à l'ébullition ; on verse, sans éloigner la flamme, 5 cc. de la solution alcoolique diluée au moyen d'une pipette à écoulement rapide et jaugée pour contenir 5 cc. ; on rince celle-ci très rapidement. Une minute après, on éloigne la flamme, et l'on verse 100 cc. de la solution n° 2, puis 40 cc. du n° 4. On titre avec la liqueur n° 5 : titre A.

On opère de même avec la liqueur désalcoolisée additionnée de 5 cc. de solution sucrée n° 6 ; l'addition de celle-ci a pour but de réaliser des conditions sensiblement identiques à celle du premier essai : titre B. La quantité de sucre ajoutée correspond à 28cc.05 de la liqueur de permanganate n° 5.

A — (B — 28,05) correspond à la quantité de permanganate consommée par l'alcool ; on obtient le poids ou le volume d'alcool des 5 cc. de prise d'essai en multipliant par 0,384 ou 0,483.

Lorsque la teneur en alcool est très faible, relativement à la quantité de matières organiques en présence, on opère sur le distillatum. E. S.

Dosage de l'acide phosphorique dans les scories

Thomas. — M. POPP (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 480).

On sait que l'addition de citrate d'ammonium dans le mélange où l'on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ne s'oppose pas d'une façon absolue à la formation de petites quantités de phosphate tricalcique. Comme, d'autre part, des traces d'acide phosphorique échappent à la précipitation, on a des erreurs en sens inverse ; la méthode au citrate est donc une méthode de compensation.

Neubauer a proposé d'abandonner cette méthode au profit de celle de Lorenz ; il prétend que la première donne toujours des résultats trop élevés ; en redissolvant le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien dans AzO^3H et le dosant par le procédé Lorenz, il trouve des valeurs moindres que celles obtenues par la précipitation magnésienne, mais d'accord avec celles du dosage direct par le procédé Lorenz.

Popp a fait des essais dont les résultats infirment les conclusions de Neubauer. Pour obtenir des résultats corrects avec le procédé citro-magnésien, il faut que les conditions de la précipitation soient maintenues constantes et en particulier que la quantité de chaux ne soit ni au-dessus de 45 ni au-dessous de 25 p. 100 pour une scorie à 16 p. 100 de P^2O^5 , et cela pour que les erreurs compensatrices puissent jouer leur rôle correcteur.

E. S.

Recherche de la saccharine dans les aliments. —

M. JOHAN KARAS (*Zeitsch. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1913, p. 359). — Le procédé indiqué par l'auteur est le suivant : on commence par chasser l'alcool qui pourrait éventuellement se trouver dans le liquide à analyser ; on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle possède une saveur sucrée bien prononcée ; on laisse refroidir ; on ajoute une solution aqueuse de tannin (10 à 15 cc. d'une solution à 10p.100 pour 100 cc. de liquide) ; on agite ; on ajoute 5 à 8 cc. de sous-acétate de plomb, et l'on filtre ; on ajoute au filtratum la quantité d'acide phosphorique nécessaire pour obtenir une réaction légèrement acide ; on filtre pour séparer le phosphate de plomb formé, et l'on agite avec un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole. Le résidu de l'évaporation du mélange éthéré est de la saccharine pure. Si l'extraction contient des matières grasses qui ont passé dans la solution éthérée avec la saccharine, on doit ajouter à la solution, avant la clarification, de la lessive de soude jusqu'à réaction alcaline, et l'on traite ensuite par l'éther.

Pour effectuer le dosage, on prend une quantité déterminée de substance ; on exécute la clarification dans un vase gradué ; on prélève une partie exactement mesurée du filtratum, qu'on traite quatre fois par les dissolvants ; on évapore et l'on pèse la saccharine.

A. B.

Recherche des antiseptiques dans les corps gras

(**beurre, margarine, graisse**). — M. le Dr E. VOLLHASE (*Chem. Zeitung*, 1913, p. 312). — Les méthodes officielles pour l'essai des graisses et des huiles comestibles exigent beaucoup de place et une grande quantité de substance.

Pour éviter cet inconvénient, l'auteur a employé une méthode qui, au moyen d'une prise d'essai de 50 gr., permet d'obtenir une dissolution des antiseptiques habituels et de rechercher ceux-ci.

L'auteur opère de la manière suivante : 50 gr. du corps gras sont versés dans 100 cc. d'eau bouillante additionnée de 1 à 2 gouttes de lessive de soude à 15p.100 et de 10 gr. environ de paraffine. Ce mélange est agité fortement, de manière à répartir aussi également que possible la matière grasse fondue ; on refroidit dans l'eau froide ou dans la glace ; on perce le gâteau de matière grasse, et l'on filtre la liqueur alcaline. On emploie un tiers du filtratum pour la recherche de la formaline et de SO^2 . 5 cc. de liquide sont traités par le perchlorure de fer et le lait à la manière habituelle pour la formaline ; quant à SO^2 , sa présence est constatée par l'emploi du papier amidonné à l'iodure de potassium. La plus grande partie du filtratum restant est additionnée d'alumine gélatineuse, agitée, portée à l'ébullition et filtrée après refroidissement ; on obtient ainsi une solution à

peine opalescente. On fait alors l'essai des autres antiseptiques de la manière suivante :

Acide salicylique et salicylates. — 3 à 5 cc. du filtratum sont additionnés de perchlorure de fer.

Acide benzoïque et benzoates. — La solution aqueuse est additionnée d'HCl; l'acide benzoïque est extrait à l'éther, et celui-ci est évaporé; le résidu est repris par un mélange de 2 gouttes d'ammoniaque à 10p.100 et 5 cc. d'eau distillée, et la solution est filtrée suivant le cas; on fait bouillir jusqu'à ce que l'odeur d'AzH³ ait disparu et que le papier de tournesol ne bleuisse plus; après refroidissement, on ajoute du perchlorure de fer fortement dilué. L'acide benzoïque donne le précipité couleur chair bien connu.

Fluor. — Le liquide est alcalinisé à l'aide de la lessive de soude et réduit à 15 cc.; 3 cc. de cette solution sont additionnés d'acide acétique et de chlorure de calcium.

Acide borique et borates. — Le reste de la solution est évaporé à siccité. Le résidu est faiblement acidulé par HCl et essayé au papier de curcuma.

Chlorates. — La solution chlorhydrique est additionnée de nitrate d'argent, et l'on sépare le chlorure d'argent par filtration. Le filtratum est porté à l'ébullition avec 1 cc. de solution à 10p.100 de sulfite de soude et 1 cc. d'AzO³H concentré. Un précipité insoluble de AgCl indique la présence de chlorates.

Les antiseptiques peuvent être recherchés de cette manière, même à la dose de 0,01p.100 (deux gouttes de formaline pour 100 gr. de corps gras). N. B.

Dosage du soufre dans le caoutchouc. — M. E. DEUSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 494). — La méthode est basée sur la transformation du soufre ou de ses combinaisons en sulfure et sur le dosage colorimétrique après transformation en sulfure de plomb.

On emploie, pour l'attaque du caoutchouc, AzO³H (D = 1,4) exempt de sulfates, obtenu en redistillant une deuxième fois l'acide du commerce après addition d'hydroxyde de baryum; on obtient ainsi de l'acide à 0,0005 p. 100 de soufre.

L'échantillon de caoutchouc est réduit en petits fragments; on en prélève 0 gr. 03 à 0 gr. 05, qu'on place dans un creuset de porcelaine (5 centim. de hauteur, 5 centim. 5 de diamètre d'ouverture) et qu'on imbibé avec 40 gouttes d'AzO³H purifié; on couvre d'un verre de montre, et l'on chauffe sur une lampe à alcool à 40°. Le dégagement de vapeurs nitreuses ne doit pas être violent; on élève progressivement la température à 60° et enfin à 80°. L'attaque est considérée comme terminée lorsque, après addition de quelques gouttes d'AzO³H, il ne se dégage presque plus de vapeurs rouges; on retire et l'on

égoutte le verre de montre ; on chasse AzO^3H en évaporant à 60° jusqu'à ce que le papier de tournesol bleu humecté ne rougisse que très peu. Si l'on a affaire à un caoutchouc ne contenant que du soufre, le *caoutchouc-nitrosité* formé est coloré en jaune et se dissout en donnant une solution limpide, de couleur rouge-brun ; en présence de métaux (plomb et fer), le résidu est plus ou moins sale et ne se dissout qu'imparfaitement. On ajoute 6 à 8 gr. d'eau distillée, puis 0 gr. 2 de carbonate de sodium anhydre et du papier à filtrer exempt de soufre et déchiqueté.

Dans deux autres creusets identiques, on prépare les deux types de comparaison avec une solution de sulfate de sodium de richesse connue ; suivant la richesse de cette solution, on dilue avec 6 à 8 cc. d'eau ; on ajoute 0 gr. 2 de carbonate de sodium et du papier ; on chauffe les creusets, les types à 90°, l'essai de caoutchouc un peu moins. Lorsque leur contenu est absolument sec, on y mélange 0 gr. 4 de carbonate de sodium anhydre au moyen d'un pilon, et l'on verse le mélange au milieu d'une bande de papier à filtrer de 10 centim. ; on enlève les parties adhérentes au creuset avec un peu de papier humecté tenu avec une pincette ; on replie le papier pour former un petit rouleau au milieu duquel se trouve le mélange sodique ; on enferme le paquet d'un fil de nickel (diamètre 0 millim. 8) faisant 6 à 8 tours, et l'on porte dans une flamme de lampe à souder à alcool jusqu'à commencement de fusion ; on y parvient en 6 à 8 minutes. Le mélange doit être, pendant l'opération, entièrement entouré par la flamme. Les types peuvent y être portés directement ; par contre, l'essai doit être carbonisé lentement par passages rapides et répétés dans la flamme, pour que la décomposition du *nitrosite* ne se fasse pas d'un seul coup ; ce n'est que lorsqu'elle est finie qu'on chauffe plus fort.

Le produit fondu obtenu est écrasé dans un mortier ; le fil de nickel est lavé à l'eau, et la solution est filtrée sur filtre humide dans un tube à essai à fond plat, jaugé. La plupart du temps, on obtient 15 cc. de liquide ; dans quelques cas, on obtient 18 cc. ; on bouche et l'on mélange.

On essaie alors les deux solutions types sur leur égalité de coloration ; des quantités égales, prélevées avec une pipette, sont diluées et additionnées de quelques gouttes de solution plombique alcaline (0 gr. 5 d'acétate de plomb + 5 gr. de KOH, et l'on amène à 50 cc. avec de l'eau). Si la coloration n'est pas égale, on prend le type dont la teinte est la plus accentuée ; on compare à la solution de caoutchouc, en opérant de préférence entre les tons du jaune ou du jaune-brun. E. S.

Sur les réactions de la digitonine. — M. C. REICHARD
Pharmaceutische Zeit., 1913, p. 209. — La digitonine se différencie de la digitoxine et probablement de tous les autres principes

des feuilles de digitale par la réaction négative avec l'acide chlorhydrique, l'azotate de cobalt et les sels de fer. Il faut considérer comme réaction d'identité la formation de cristaux roses de forme hexagonale qu'on obtient avec l'azotate de cobalt en solution acétique.

A. B.

Réaction du pyrogallol. — M. GLUCKSMANN (*Druggist Circular*, 1913, p. 18). — On dissout une trace de pyrogallol dans un cc. d'acide acétique; on ajoute quelques gouttes de formol, et l'on chauffe à l'ébullition; si l'on ajoute HCl concentré à la solution bouillante, on obtient une coloration rouge-cerise, qui devient rose par addition d'acide acétique. Il ne se forme pas de précipité. Cette réaction est sensible au 1/100.000.

A. D.

Sur des eaux naturelles contenant de l'ozone. — MM. R. NASINI et C. PORLEZZA (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 273, d'après *Chem. Zeit.*, 1913, p. 129). — Les auteurs ont constaté une odeur analogue à celle du phosphore dans quelques sources de la région du Mont Amiata (Italie) et ont pu caractériser la présence de l'ozone. On a dosé l'ozone quantitativement par titrage à l'hyposulfite de sodium de l'iode mis en liberté dans les eaux minérales *Acqua delle Bagnore* et *Acqua forlé*, et aussi dans les gaz des sources.

Des essais faits avec de l'eau artificiellement ozonisée ont permis de reconnaître qu'il est possible de caractériser par l'odeur la présence de très faibles quantités d'ozone; cette odeur est d'autant plus nette que l'eau est plus riche en ozone. Les auteurs admettent la formation de l'ozone par l'action du *Beggiatoa ferrigena* et du peroxyde d'hydrogène; ce dernier prend vraisemblablement naissance par suite de l'autooxydation du bicarbonate ferreux.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Les méthodes de la chimie organique, traité concernant les travaux de laboratoire, par le Dr TH. WEYL, traduit de l'allemand par R. CORNUBERT, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles de Paris. Tome I. — Première partie: *Généralités*. — 1 vol. de 448 pages; (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix: 20 fr. — L'ouvrage très étendu que M. Th. Weyl a consacré aux méthodes usitées dans les laboratoires pour l'étude analytique et la synthèse des composés organiques est

une œuvre collective d'hommes pénétrés de leur sujet et le connaissant à fond, d'expérimentateurs rompus à toutes les difficultés que présentent l'édification des molécules organiques, leur caractère et leur analyse.

Des ouvrages destinés au même but ne manquent ni en France ni à l'étranger, mais aucun d'eux ne possède ce caractère de généralité et cette richesse de documentation qu'on trouve dans les trois gros volumes publiés par M. Th. Weyl et ses collaborateurs.

M. Cornubert donne la traduction du premier volume, les deux autres volumes devant être publiés d'ici quelques mois.

Dans ce premier volume, les auteurs décrivent, avec toute la minutie désirable, l'ensemble des appareils indispensables pour mener à bien les préparations les plus difficiles et les plus délicates, ainsi que les méthodes et les instruments de mesure nécessaires pour déterminer toutes les constantes destinées à former l'état civil des corps préparés.

L'ouvrage traite, d'abord, de l'analyse organique élémentaire, puis de la détermination des poids moléculaires par la densité de vapeur.

Puis, vient l'étude méthodique des diverses opérations courantes du laboratoire (emploi des solvants, dessiccation des liquides, cristallisation, épuisement, décoloration, clarification, etc.).

D'autres chapitres traitent des méthodes physiques de recherche, telles que la polarisation, la fluorescence, la détermination de l'indice de réfraction, l'électrolyse, la détermination des conductibilités électriques. La distillation est étudiée d'une manière particulièrement approfondie.

Le texte est très documenté ; il est appuyé de nombreuses indications bibliographiques et illustré de figures qui en facilitent la compréhension.

Les catalyseurs biochimiques dans la vie et dans l'industrie. *Ferments protéolytiques*, par JEAN EFFRONT, professeur à l'Université nouvelle et directeur de l'Institut des fermentations de Bruxelles. 1 vol. de 772 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 25 fr. — Un ouvrage complet sur les catalyseurs chimiques devrait être un véritable traité de chimie biologique et de physiologie. L'auteur a limité sa tâche à un cadre moins vaste : il s'occupe exclusivement des catalyseurs des matières azotées. Les chimistes trouveront dans ce livre des données sur toutes les enzymes protéolytiques : l'action de la présure sur le lait, l'action de la pepsine et des différentes trypsines, érepsines et amydasés d'origine végétale ou animale, sur la matière albuminoïde, et l'étude des produits qui en résultent ont été soigneusement décrites. La plupart des faits cités ont été vérifiés à nouveau par M. Effront, et beaucoup de données numériques résultent d'expériences spécialement conduites à son laboratoire. Il a également contrôlé les méthodes d'analyse indiquées en vue de mesurer l'activité de ces diverses enzymes. L'étude de la coagulation du sang a fait l'objet d'un chapitre particulièrement important ; il bénéficie des acquisitions récentes de la science, de très nombreux travaux ayant été publiés sur la question durant ces dernières années. Enfin, l'auteur décrit les différentes antidiastases connues, antiprésure, antipepsine, etc. et

montre que la formation de toutes ces substances résulte d'un même principe, celui de défense vitale, principe sur lequel reposent d'ailleurs tous les phénomènes d'immunisation.

Les chimistes, en dehors de ces renseignements d'ordre général, trouveront aussi l'exposé de certaines applications des réactions diastatiques à l'industrie. On sait que celle-ci commence déjà à percevoir la place importante que prendront, dans un avenir prochain, les catalyseurs biochimiques. L'auteur a donc passé rapidement en revue les diverses branches de l'industrie dans lesquelles interviennent les ferments protéolytiques. La panification et la conservation des farines, la fabrication des levures pressées et celle des matières nutritives pour les levures et autres infiniment petits, la brasserie, la fromagerie, la tannerie, l'industrie de récupération des sous-produits de distillerie, etc., ont fourni l'occasion de montrer le rôle plus ou moins important que jouent les diastases des matières azotées.

À un autre point de vue, cet ouvrage pourra être consulté avec intérêt par les médecins qui voudront approfondir le phénomène de la digestion, ainsi que ceux des sécrétions gastrique et pancréatique. Ils verront, en particulier, comment on peut appliquer les méthodes actuelles d'analyse des produits de protéolyse pour suivre la marche d'une digestion et faire, d'une façon efficace, l'exploration de l'estomac.

Ils trouveront, d'autre part, divers renseignements sur les applications pharmaceutiques de la pepsine et de la trypsine, ainsi que sur les produits commerciaux qui en dérivent. Enfin, le chapitre sur la valeur nutritive des dérivés d'hydrolyse profonde des matières azotées contient quelques données numériques dignes d'être prises en considération.

The Year-book of pharmacy. — London, 1913. (J. A. Churchill, 7, Great Malborough Street, London). Prix : 12 fr. 50. — Cet ouvrage de 600 pages environ, qui paraît annuellement, est unique en son genre : il relate les découvertes ou les recherches qui sont du domaine de la pharmacie et qui ont été publiées pendant l'année 1913, tant dans les Revues scientifiques anglaises que dans celles du monde entier.

Chaque découverte est résumée dans ses points essentiels, mais si le lecteur désiré avoir de plus amples détails, il lui est très facile de se reporter à l'article original, car toutes les données bibliographiques y sont indiquées au complet et avec la plus grande clarté.

Enfin, l'ouvrage se termine par un Rapport sur le cinquantième Congrès des pharmaciens anglais, qui s'est tenu à Londres en juillet 1913.

H. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Association internationale du froid. — Le Conseil de l'Association internationale du froid a décidé, dans sa réunion annuelle du 7 février, tenue sous la présidence de M. ANDRÉ LEBON,

ancien ministre, son président, de réunir, soit une Conférence officielle organisée par le gouvernement anglais à Londres au mois d'août prochain, soit à Paris au mois de février 1915 une Conférence internationale, formée des délégués administratifs des divers pays et qui aura pour but de comparer les différents règlements sanitaires qui régissent actuellement la circulation internationale des denrées alimentaires frigorifiées, de manière à voir les simplifications qui pourraient être apportées à cette réglementation, tout en donnant les meilleures garanties hygiéniques à la santé publique.

Le commerce international des denrées alimentaires tend de plus en plus à se faire uniquement sous la forme frigorifiée, et il est de l'intérêt de tous les peuples de faciliter ce commerce, dans la mesure du possible, une des conséquences immédiates de ce commerce étant la diminution du coût de la vie.

Cette Conférence internationale examinera les points suivants :

1^o Inspection et estampillage des produits à conserver avant leur introduction dans les chambres froides ;

2^o Conservation des produits : a) dans les entrepôts frigorifiques des établissements d'exportation ; b) au cours de leur transport frigorifique ; c) dans les entrepôts des ports d'importation et des villes de consommation ;

3^o Personnel d'inspection : a) dans les frigorifiques d'exportation ; b) durant les transports ; c) dans les ports d'importation ;

4^o Emballage des produits et sous produits des industries frigorifiques ;

5^o Examen sanitaire des denrées frigorifiées dans les pays d'importation ;

6^o Conditions générales d'hygiène que doivent réunir les frigorifiques d'exportation, les transports et les entrepôts frigorifiques dans ports d'importation ;

7^o Surveillance générale dans les différents pays du commerce national et international des produits frigorifiés ;

8^o Maintien aux produits frigorifiés de leur marque d'origine au cours de leur circulation internationale ;

9^o Constitution de Conseils d'arbitrage chargés de résoudre toute question litigieuse résultant des conditions de livraison et de qualité des denrées frigorifiées.

D'autre part, le Conseil a décidé, sur la demande des représentants de l'Allemagne, de publier dorénavant une édition en langue allemande du *Bulletin mensuel* de l'Association, à la condition qu'une partie des frais serait assumée par les membres de langue allemande.

Enfin, sur la proposition de M. Georges Claude, l'Association internationale du froid a décidé l'ouverture immédiate d'une souscription internationale de 100.000 fr., destinée à permettre au Laboratoire cryogénique de Leyde de compléter son outillage de manière à pouvoir enfin réaliser la vérification des théories actuelles de la physique sur la constitution de l'atome.

Le Laboratoire cryogénique de Leyde est, en effet, unique au monde et, grâce aux améliorations constantes qui y ont été apportées depuis 40 ans, ce laboratoire donne aujourd'hui au monde savant le meilleur moyen de réaliser une expérience qui ne serait possible dans tout autre pays que par la création préalable d'un laboratoire exi-

geant peut-être une dépense voisine de dix millions. On comprend donc le haut intérêt de la résolution prise.

M. Georges Claude s'est inscrit en tête de la souscription pour 10.000 fr., le professeur d'Arsonval pour 1.000 fr. et l'Association internationale du froid a décidé de doter cette souscription pendant trois années d'une somme de 2.500 francs par an.

Un Comité spécial a été désigné pour diriger cette souscription. Ce Comité, présidé par M. d'Arsonval, membre de l'Institut de France, est composé de MM. les administrateurs de l'Association internationale du froid : MM. Barbet, Guillaume, comte Sabini, Tisserand, Raffalovitch ; de M. le secrétaire général, M. Gouault, et de M. Georges Claude, secrétaire du Comité.

Les souscriptions peuvent être adressées à M. Barbet, administrateur-délégué de l'Association internationale du froid, 9, avenue Carnot, Paris.

Prix proposés par la Société chimique de France pour l'année 1914. — *Prix de la Pharmacie centrale de France* (Fondation BUCHET). — Etude d'un ou de plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel. (Valeur du prix, 250 fr.).

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

Prix du Syndicat des négociants en miel en gros. — 1^o Caractérisation du sucre industriellement inverti, ajouté frauduleusement au miel.

2^o Dosage pratique du saccharose, en évitant l'emploi d'appareils coûteux (une dose de saccharose supérieure à 6 ou 10 p.100 indiquant que les abeilles ont été nourries au sucre).

3^o Caractérisation des dextrines, qui, par leur présence, indiquent une addition de glucose commercial.

La recherche du sucre interverti et des dextrines, ainsi que le dosage du saccharose se font couramment dans les laboratoires. Ce que le Syndicat désire donc, c'est une simplification et une mise au point des méthodes employées, de manière qu'il devienne possible, pour ses membres, sans disposer d'un laboratoire outillé, de faire rapidement et sans craintes d'erreurs la reconnaissance d'un miel dès son arrivée. (Valeur du prix pour la solution de l'ensemble de ces questions, 1.000 fr.).

S'adresser, pour toute communication et pour échantillons, à MM. Lefebvre et Cie, 99 rue de la Verrerie.

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

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

Le mémoire n'aura pas besoin d'avoir été publié ; il sera soumis dans les conditions ordinaires à l'appréciation de la Commission des prix. (Valeur du prix, 3.000 fr.).

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

Les candidats devront envoyer, avant le 1^{er} octobre 1914, deux exemplaires de leur mémoire à M. Valeur, secrétaire général de la Société, 73, boulevard Montparnasse, Paris, 6^e. L'un de ces exemplaires sera transmis au Syndicat intéressé.

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

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

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

Les mémoires déposés en vue de concourir aux prix ne seront pas rendus à leurs auteurs.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

INGÉNIEUR CHIMISTE diplômé de Nancy, 27 ans, très au courant des analyses industrielles et commerciales, demande place. Excellentes références. Pretensions modestes. — Ecrire au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales J. K.

A VENDRE collection complète du *Moniteur scientifique* Quesneville (1857 à 1912) relié et en parfait état. — S'adresser à M. Rocques, 6, place Voltaire.

A VENDRE une lampe « Primus » 8 becs, au pétrole, en parfait état ; une balance de précision Becker's sons, de Rotterdam, sensible au dixième de milligr., en état de neuf, avec boîte de poids neuve. — S'adresser au Laboratoire Ferdinand Jean, 24, rue de Condé, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'azote dans les nitrates et les nitrocelluloses,

PAR MM. A. KOEHLER, M. MARQUEYROL et H. LORIETTE.

Dans une note parue dans ce Recueil (1), M. H. Pellet a présenté quelques observations sur un travail de MM. Marqueyrol et Florentin, publié dans la même Revue (2), et il a préconisé, pour le dosage de l'azote nitrique dans le coton-poudre, dans la nitroglycérine et dans les éthers nitriques, une modification de la méthode classique de Schloesing. Cette modification diffère de celle qui a été étudiée par le service des poudres et salpêtres (2). Nous nous proposons, dans le travail que nous présentons aujourd'hui :

- 1^o De discuter les critiques adressées par M. H. Pellet à la méthode nitrométrique ;
- 2^o De rappeler brièvement la méthode qu'il a préconisée ;
- 3^o De décrire les essais que nous avons exécutés avec cette méthode ;
- 4^o D'indiquer les conclusions auxquelles conduisent logiquement ces essais.

I. — DISCUSSION DES CRITIQUES ADRESSÉES PAR M. H. PELLET A LA MÉTHODE NITROMÉTRIQUE. — M. H. Pellet reproche à la méthode nitrométrique :

- 1^o D'exiger un acide sulfurique de titre bien déterminé ;
- 2^o De demander une durée d'agitation également *déterminée* ;
- 3^o D'exiger qu'on tienne compte de la solubilité du bioxyde d'azote dans l'acide sulfurique, solubilité « qui doit évidemment varier avec la température ».

Nous ferons les observations suivantes :

1^o Le titre en monohydrate SO_4H^2 de l'acide sulfurique à employer n'est pas *rigoureusement* déterminé. Ce titre peut, sans inconvénient, varier de 94,0 à 94,6 p.100. Il n'est ni long, ni difficile, de préparer en une fois 8 à 10 kgs d'acide satisfaisant à cette condition ;

(1) Dosage de l'acide nitrique dans le coton-poudre, la nitroglycérine et autres produits analogues (éthers nitriques), par M. H. PELLET (*Annales de chimie analytique*, 1911, p. 294).

(2) Dosage de l'azote dans les nitrates, le coton-poudre et les éthers nitriques, par MM. M. MARQUEYROL et D. FLORENTIN (*Annales de chimie analytique*, 1911, p. 245).

2° La durée d'agitation n'est pas *rigoureusement* déterminée. Ainsi que l'ont fait remarquer MM. Marquoyrol et D. Florentin, la dilution de l'acide a pour effet de diminuer l'influence de cette durée « dans des proportions telles qu'elle devient négligeable dans un dosage industriel et que les résultats obtenus par deux opérateurs agitant un peu différemment ne s'écartent pas, de ce chef, d'une manière appréciable » ;

3° La solubilité du bioxyde d'azote dans l'acide sulfurique n'intervient que pour 1 p. 100 environ dans le résultat final. Des corrections relatives aux variations de cette solubilité ne sont que des corrections du deuxième ordre, qui ne peuvent donc affecter que très faiblement le résultat final.

D'ailleurs, la température d'un laboratoire ne varie que dans des limites assez restreintes, et, en fait, nous n'avons jamais trouvé de différences sensibles entre les résultats des essais exécutés sur un même échantillon aux différentes époques de l'année.

Toutes les remarques que nous venons de faire sont justifiées par les résultats de plusieurs milliers d'essais exécutés au cours de ces dernières années, ainsi que sur ceux d'une étude expérimentale approfondie de la méthode nitrométrique (1).

II. — DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DE M. H. PELLET; REMARQUES SUR CETTE MÉTHODE. — M. H. Pellet utilise l'appareil classique de Schloesing. On introduit d'abord dans le ballon la nitrocellulose avec de l'eau distillée. « On fait bouillir jusqu'à ce que l'air soit dégagé ; on introduit dans le ballon, par le tube à entonnoir, un mélange de sulfate de fer ammoniacal fortement acidifié par HCl pur. La réaction commence régulièrement, et l'on obtient le bioxyde d'azote sans avoir besoin d'absorber l'acide carbonique par la potasse, ce qui évite bien des manipulations et des complications ».

« Par la suite, nous avons reconnu qu'il fallait utiliser l'eau distillée, acidifiée et bouillie, pour remplir la cuve contenant les

(1) Voir : Dosage de l'azote dans les nitrates, le coton-poudre et les éthers nitriques, par MM. M. MARQUEYROL et D. FLORENTIN (*Annales de chimie analytique*, 1911, p. 245).

Application de la méthode de Devarda au dosage de l'azote dans les nitrocelluloses, par MM. A. KOEHLER, M. MARQUEYROL et P. JOVINET (*Annales de chimie analytique*, 1913, p. 45).

Note sur le dosage du bioxyde d'azote, par MM. A. KOEHLER et M. MARQUEYROL (*Annales de chimie analytique*, 1913, p. 89).

Contribution à l'étude des méthodes de dosage de l'azote dans la nitrocellulose, par MM. A. KOEHLER et M. MARQUEYROL (*Annales de chimie analytique*, 1913, p. 91).

tubes gradués destinés à recevoir le gaz dégagé. Dans ces conditions, on obtient un gaz très pur, ce qu'il est facile de vérifier en l'absorbant au moyen d'une solution de sulfate de fer ammoniacal acidifiée par HCl (1). »

M. H. Pellet recommande l'emploi d'une solution type :

« Comme l'indiquent MM. Marqueyrol et Florentin, il faut faire une opération au moyen d'un volume d'une solution titrée d' AzO^3K (ou d' AzO^3Na) pour obtenir sensiblement le même volume de bioxyde d'azote ; on fait la même absorption au sulfate de fer acidulé, et, après avoir ramené le volume à 0° et à la pression de 0 m. 76, on calcule la proportion d'azote nitrique contenue dans le produit analysé » (2).

M. H. Pellet conclut que « l'appareil classique de Schloesing, sans aucune modification ni complication, permet d'effectuer un dosage exact de l'azote nitrique dans les nitrates, le coton-poudre, la nitroglycérine, si l'on prend les précautions indiquées ci-dessus (3).

Quelques remarques s'imposent tout d'abord. Le procédé de M. H. Pellet n'est pas plus simple que la méthode nitrométrique. Il suffit de faire une détermination par chacune des deux méthodes pour en être convaincu.

De plus, il comporte une cause d'erreur, qui paraît assez importante et qui est due à la solubilité du bioxyde d'azote dans l'eau. On cherche bien à corriger cette erreur en employant une solution type, mais une correction de cette espèce ne serait admissible, dans le cas actuel où l'on veut avoir des résultats très précis, que si l'erreur à corriger n'était pas trop forte ; s'il n'en est pas ainsi, une opération de ce genre devient très risquée. Or

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 29.

Les notes insérées par MM. H. PELLET et P. CHAMPION aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1876, 2^e semestre, pp 707, et 1877, 1^{er} semestre, p. 609) n'indiquent ni l'emploi d'eau distillée acidifiée et bouillie, pour remplir la cuve contenant les tubes gradués destinés à recevoir le gaz dégagé, ni celui d'une solution type d' AzO^3K ou d' AzO^3Na .

(2) *Loco citato*.

(3) Le bioxyde d'azote barbote en effet à travers un volume d'eau considérable, dont la température varie pendant l'expérience ; il est donc impossible de savoir comment ce bioxyde est absorbé par l'eau de la cuve. De plus, l'allure du dégagement gazeux avec un coton-poudre n'est pas identique à celle qu'on observe avec un nitrate. Il y a donc là un ensemble de conditions très mal définies et qui devraient pourtant, pour qu'une correction notable fût admissible, rester les mêmes pour le coton-poudre et pour la solution type de nitrate. On ne sera jamais sûr qu'il en a été ainsi.

la solubilité du bioxyde d'azote dans l'eau étant assez élevée (1), l'erreur de ce chef, doit être assez forte. On peut donc penser, *a priori*, qu'une telle méthode est inférieure à une méthode donnant des valeurs absolues précises, ainsi que le fait la méthode nitrométrique. Il est donc difficile d'admettre, sans vérifications, les conclusions très catégoriques de M. H. Pellet. Mais aucune des notes de ce chimiste ne donnant de résultats analytiques, nous avons dû procéder nous-mêmes à des essais méthodiques.

III. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MÉTHODE DE M. H. PELLET. RÉSULTATS DES ESSAIS. — Les essais ont été faits :

1° Avec du *nitrate de potassium* pur et sec. Ce salpêtre avait fourni à l'analyse les résultats suivants (2) : (Méthode Devarda modifiée) cc. d'AzO par gr. de AzO^3K , 221cc.1, 221cc.1, 220cc.8, 224cc.1, 221cc.4. Moyenne : 221cc.1. Théorie : 221cc.05.

2° Avec une *nitrocellulose* qui avait fourni à l'analyse les résultats suivants (3) :

cc. d'AzO par gr. de nitrocellulose	Méthode nitrométrique	213cc.7	213cc.3	213cc.3	213cc.8	213cc.3
		213cc.2	213cc.0	Moyenne : 213cc.4		
	Méthode Kjeldahl	211cc.7	211cc.8	211cc.2		
		Moyenne : 211cc.6				
	Méthode Devarda modifiée	212cc.1	212cc.5	212cc.4	212cc.0	
		Moyenne : 212cc.3				

Nous avons suivi, pour nos essais, le mode opératoire préconisé par M. H. Pellet.

Résultats des essais.

1° Nitrate de potasse pur.

α) On a fait d'abord bouillir la solution aqueuse d' AzO^3K jusqu'à ce que l'air fût entièrement chassé de l'appareil, puis on a fait couler dans le ballon le sulfate de fer ammoniacal et l'acide chlorhydrique.

(1) Voir TREADWELL. Analyse quantitative. Traduit de l'allemand sur la 5^e édition par E. DURINGER et S. GOSCIANNY, p. 754.

100 cc. d'eau absorbent :

à 0°	7cc.4	à 30°	4cc.0
à 5°	6cc.4	à 35°	3cc.7
à 10°	5cc.7	à 40°	3cc.5
à 15°	5cc.1	à 45°	3cc.3
à 20°	4cc.7	à 50°	3cc.1
à 25°	4cc.3	à 55°	3cc.0

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 46.

(3) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 92.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

Poids d'AzO ³ K employé	Volume v d'AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.)	Volume théorique v' d'AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.)	Différence v' — v	Volume V d'AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.) rapporté à 1 gr. d'AzO ³ K.	Volume théorique V' d'AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.) rapporté à 1 gr. d'AzO ³ K.	Différence V' — V
0gr.7187	152cc.7	158cc.9	6 cc.2	212cc.5	221cc.05	8cc.6
0gr.7	147cc.2	154cc.7	7cc.5	210cc.3	221cc.05	10cc.8
0gr.7	147cc.8	154cc.7	6cc.9	211cc.4	221cc.05	10cc.0
0gr.7	147cc.3	154cc.7	7cc.4	210cc.5	221cc.05	10cc.6
0gr.35	74cc.5	77cc.4	5cc.9	204cc.3	221cc.05	16cc.8
0gr.35	73cc.0	77cc.4	4cc.4	208cc.6	221cc.05	12cc.5
0gr.35	72cc.7	77cc.4	4cc.7	207cc.8	221cc.05	13cc.3
0gr.35	73cc.1	77cc.4	4cc.3	208cc.9	221cc.05	12cc.2

β) On fait bouillir d'abord la solution chlorhydrique de sulfate de fer ammoniacal jusqu'à ce que l'air soit entièrement chassé de l'appareil, puis on fait couler dans le ballon la solution aqueuse de salpêtre.

Le tableau suivant renferme les résultats obtenus :

Poids d'AzO ³ K employé	Volume v d'AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.)	Volume théorique v' d'AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.)	Différence v' — v	Volume V d'AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.) rapporté à 1 gr. d'AzO ³ K.	Volume théorique V' d'AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.) rapporté à 1 gr. d'AzO ³ K.	Différence V' — V
0gr.7	147cc.8	154cc.7	6 cc.9	211cc.2	221cc.05	9 cc.9
0gr.7	148cc.1	154cc.7	6cc.6	211cc.6	221cc.05	9 cc.5
0gr.7	149cc.4	154cc.7	5cc.3	213cc.4	221cc.05	7cc.7
0gr.7	149cc.5	154cc.7	5cc.2	213cc.5	221cc.05	7cc.6

Les résultats précédents montrent :

1° Qu'il est nécessaire d'employer une solution type dans l'analyse des nitrates, car les valeurs absolues des volumes d'AzO dégagés sont très inférieures aux volumes théoriques ;

2° Que les volumes d'AzO dégagés ne sont pas proportionnels aux poids d'AzO³K employés. Il est donc nécessaire, pour que

la correction au moyen d'un type soit admissible, que les volumes dégagés par le type et par le nitrate à analyser soient aussi voisins que possible;

Les deux faits précédents sont connus de tous les chimistes.

3^o Que les chiffres obtenus sont sensiblement les mêmes, que l'on opère suivant le mode α) ou le mode β) ;

4^o Que l'erreur qu'il est nécessaire de corriger par l'emploi d'un type est assez forte ; d'ailleurs, cette erreur peut varier sensiblement d'un essai à l'autre. Ce fait n'a rien de surprenant, car il est impossible de savoir comment se fait l'absorption d'AzO lorsqu'il se dégage en bulles plus ou moins grosses à travers l'eau chlorhydrique.

On voit qu'en prenant 0gr.7 de AzO³K, les volumes gazeux obtenus, rapportés à 1gr. d'AzO³K varient de 210cc.3 à 213cc.5, soit de 3cc.2. Avec 0gr.35 d'AzO³K, les volumes d'AzO rapportés à 1gr. d'AzO³K, varient de 204cc.3 à 208cc.9, c'est-à-dire de 4cc.6.

De l'ensemble de ces faits et remarques, il résulte que la méthode examinée ne saurait constituer, pour l'analyse des nitrates, une méthode d'une précision comparable à celle de la méthode nitrométrique et de la méthode Devarda (1).

2^o Nitrocellulose.

Poids et nature de la matière analysée	Volume v d'AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.)	Volume théorique v' d'AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.)	Différence $v' - v$	Volume V d'AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.) rapporté à 1 gr. de matière.	Volume théorique V' d'AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.) rapporté à 1 gr. de ma- tière.	Différence $V' - V$
0gr.537 Nitrocellulose	144cc.8	116cc.9	— 2cc.1	206cc.0	212cc.3	6cc.3
0gr.4216 AzO ³ K	85cc.4	93cc.2	— 7cc.8	202cc.6	221cc.05	18cc.5
0gr.8204 AzO ³ K	169cc.6	181cc.3	— 11cc.7	206cc.7	221cc.05	14cc.4
0gr.5333 Nitrocellulose	110cc.2	113cc.3	— 3cc.1	206cc.5	212cc.03	5cc.8

L'examen des chiffres du tableau précédent conduirait aux conclusions suivantes :

(1) Voir les différentes notes insérées aux *Annales de chimie analytique* et citées au début de ce travail.

1° La nitrocellulose analysée a un taux d'azote au moins égal à celui d' AzO^3K ;

Cela est certainement inexact.

2° Les différences $v' - v$ et $V' - V$ restent toujours pour la nitrocellulose très inférieures à ce qu'elles sont pour AzO^3K .

Il n'est donc pas possible d'obtenir, pour une nitrocellulose, des chiffres même approximativement exacts, soit qu'on prenne les valeurs absolues des volumes gazeux dégagés, soit qu'on se serve d'une solution type d' AzO^3K .

Les faits précédents indiquent nettement que les choses se passent avec la nitrocellulose tout autrement qu'avec le nitrate de potassium.

Nous avons complété les essais précédents par une autre série d'analyses faites sur la même nitrocellulose. Voici les résultats obtenus :

Poids de nitrocellulose employée	Volume v d' AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.).	Volume théorique v' d' AzO (sec. et ramené à 0° et à 760 millim.).	Différence $v' - v$	Volume V d' AzO recueilli (sec et ramené à 0° et à 760 millim.), rapporté à 1 gr. de nitrocellulose.	Volume théorique V' d' AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.), rapporté à 1 gr. de nitrocellulose.	Différence $V' - V$
0gr. 983 (M)	210cc. 7	209cc. 1	— 1 cc. 8	213cc. 9	212cc. 3 (Mét. Devarda)	— 1cc. 6
0gr. 7	149cc. 3	148cc. 6	— 0 cc. 7	213cc. 2	212cc. 3	— 0cc. 9
0gr. 7	152cc. 7	148cc. 6	— 4 cc. 1	218cc. 1	212cc. 3	— 5cc. 8
0gr. 7	148cc. 7	148cc. 6	— 0 cc. 1	212cc. 4	212cc. 3	— 0cc. 1

Ces derniers résultats conduisent aux mêmes conclusions que les précédents. Il faudrait, pour qu'ils fussent exacts, que l'absorption de AzO par l'eau chlorhydrique fût nulle, ce qui n'est pas admissible.

Il était nécessaire, pour expliquer les anomalies constatées dans l'analyse des nitrocelluloses, de procéder à l'analyse des gaz obtenus.

3° *Analyse des gaz dégagés dans l'analyse du nitrate de potasse et de la nitrocellulose par la méthode de M. H. Pellet.* — Ces analyses ont été faites par la méthode décrite dans les *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 89 (1). Voici les résultats obtenus :

(1) Il est évident qu'on ne peut songer à rechercher et à doser d'une manière précise de petites quantités de gaz étrangers dans AzO , en absorbant d'abord AzO par une solution de sulfate ferreux, car on absorberait ainsi totalement ou partiellement ces gaz étrangers.

OPÉRATION M.

	Pour 100 cc. de gaz sec.
CO ²	7cc.9
Gaz autres que CO ² et AzO.	2cc.7

AUTRES OPÉRATIONS.

α) *Les gaz sont recueillis sur le mercure.*

Poids et nature de la matière analysée	CO ² pour 100 cc. de gaz sec	Gaz autres que CO ² et AzO pour 100 cc. de gaz sec.
0gr.733 — AzO ³ K	0	Non déterminés
0gr.7476 — AzO ³ K	0	Non déterminés
0gr.350 — AzO ³ K	0	2cc.1
0gr.6855 — Nitrocellulose	10cc.2	1cc.6

β) *Les gaz sont recueillis sur l'eau salée bouillie (85 parties d'eau pour 15 parties de chlorure de sodium).*

Poids et nature de la matière analysée	CO ² pour 100 cc. de gaz sec	Gaz autres que CO ² et AzO pour 100 cc. de gaz sec.
0gr.9244 — AzO ³ K	0	0cc.9
0gr.907 — Nitrocellulose	4cc.0	1cc.8

γ) *Les gaz sont recueillis à la manière ordinaire sur l'eau chlorhydrique bouillie.*

Poids et nature de la matière analysée	CO ² pour 100 cc. de gaz sec.	Gaz autres, que CO ² et AzO pour 100 cc. de gaz sec.
0gr.7185 — Nitrocellulose	4cc.9	2cc.8
0gr.7185 — Nitrocellulose	3cc.7	3cc.1
0gr.800 } Nitrocellulose autre } que celle dont on } s'est servi dans les 0gr.800 } essais précédents	2cc.1	Non déterminés
	2cc.4	Non déterminés
Le gaz est recueilli dans une cloche à très grande section.		

Il résulte de ces chiffres qu'il se dégage, dans l'analyse des nitrocelluloses, des proportions très élevées de CO^2 et de gaz autres que CO^2 et AzO . Ce fait explique les résultats trouvés et montre que la méthode de M. H. Pellet fournit, avec ou sans emploi d'un type, des chiffres qui n'ont aucune signification précise.

IV. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES. — 1° La modification de M. H. Pellet, appliquée aux nitrates, fournit les résultats que tout chimiste connaît. Elle est d'un emploi moins commode et elle est beaucoup moins précise que la méthode nitrométrique ou la méthode Devarda.

2° La méthode de M. H. Pellet est en défaut dans le cas des nitrocelluloses. En raison des proportions considérables de CO^2 et des gaz autres que CO^2 et AzO dégagés en même temps que AzO , ses résultats perdent toute signification. La modification à la méthode Schloesing adoptée par le service des poudres et salpêtres et critiquée par M. H. Pellet se trouve d'ailleurs parfaitement justifiée (1).

Il résulte de l'ensemble de nos études que les deux méthodes les plus précises, soit pour l'analyse des nitrates, soit pour celle des nitrocelluloses, sont certainement la méthode Devarda modifiée et la méthode nitrométrique.

Recherche des brals dans les asphaltes,

Par MM. G. HALPHEN et J. SPIESS (2).

Primitivement, le nom d'asphalte était réservé au bitume de Judée et de la mer Morte, où, après être apparu à l'état fluide ou visqueux, il se solidifiait par volatilisation du naphthe qui l'accompagnait.

Dans cette région, on rencontre le bitume, tantôt associé à des roches calcaires dans des proportions qui varient beaucoup, puisqu'elles oscillent entre 13 et 72 p.100, tantôt suintant de roches de même nature ou flottant sur la mer Morte pour venir s'échouer sur les bords du Lisan, où les Arabes le recueillent parmi les graviers (3).

(1) Il ne faut pas songer à absorber CO^2 par KOH , puis à corriger le volume restant en employant un type. La méthode deviendrait beaucoup plus compliquée ; de plus, une correction faite dans ces conditions n'aurait plus aucun sens.

(2) Travail publié par le journal *Les matières grasses* à l'obligeance duquel nous devons les clichés.

(3) A. JACCARD. — *Le pétrole, l'asphalte et le bitume.*

Plus tard, ce même nom d'asphalte fut étendu à la roche bitumineuse du val de Travers, aussi bien qu'à celle qu'on trouve dans le Jura franco-suisse, la Haute-Savoie, l'Alsace, les Vosges, l'Auvergne, le midi de la France, le Tyrol, l'Italie, la Sicile, etc.

Soumis à l'action de la chaleur, l'asphalte et le bitume fournissent des produits volatils constitués par de l'eau, des huiles légères et des huiles lourdes, du goudron et des gaz éclairants. La roche du val de Travers, en particulier, donne, lorsqu'on la distille dans des cornues à gaz (charge 600 kilogr., durée de chauffage 6 heures), environ 8 p. 100 de ce mélange de substances liquide (1).

Les bitumes appartiennent à cette grande classe d'hydrocarbures naturels qui se présentent sous des aspects si variés que, passant progressivement de l'état gazeux à l'état solide, en donnant naissance aux gaz de pétrole, aux huiles légères, moyennes et lourdes, aux bitumes et aux ozokérites, il est impossible de fixer scientifiquement les limites qui encadrent chacun d'eux.

A côté de ces substances naturelles, on trouve, dans le commerce, des produits artificiels qui ne sont en réalité que des brais et auxquels l'industrie donne pourtant le nom d'asphalte.

Ces brais sont toujours les derniers résidus de la distillation de substances organiques. Les plus importants sont les brais de houille, les brais dits stéariques provenant de la distillation des matières grasses, les brais de goudron de bois et les brais d'huiles minérales.

Selon que la distillation a été poussée plus ou moins, leur consistance est elle-même plus ou moins grande.

Tous ces brais sont employés comme succédanés des bitumes ou asphaltes et souvent mélangés à eux.

De nombreux travaux ont été entrepris pour effectuer l'analyse de ces produits et reconnaître leur nature.

Rappelons, pour mémoire, que le brai de houille est caractérisé par la forte proportion de carbone qu'il contient à l'état insoluble, par les substances qu'il cède à l'alcool, auquel elles communiquent une fluorescence vert-bleu, et par l'anthracène qui figure parmi ses constituants ; que les goudrons de bois renferment, eux aussi, des substances solubles dans l'alcool et des corps à fonction phénolique comme la créosote ; enfin, que les brais stéariques possèdent — surtout quand ils sont mous — des acides gras et des glycérides que la détermination des indices d'acide et de saponification met facilement en évidence. Contrairement à ce qui se produit

(1) HOLDE et GAUTIER. — *Traité d'analyse des huiles minérales.*

pour les autres brais, ceux qui proviennent de la distillation des matières grasses contiennent toujours du cuivre emprunté aux appareils de distillation, cuivre qu'on retrouve dans les cendres.

La recherche des brais d'huiles minérales est infiniment plus difficile. On a tenté, sans succès, de la baser sur l'analyse élémentaire ; on a été un peu plus heureux en ayant recours à une séparation méthodique, fondée sur l'usage successif de plusieurs dissolvants. Nous rappelons ici, à titre d'exemple, les résultats obtenus, dans cette voie, par Ubbelohde (1), en appliquant la méthode qu'il a préconisée sur les produits extraits d'abord au sulfure de carbone, puis privés de ce dissolvant :

Produit	Insoluble dans le sulfure de carbone	Insoluble dans la benzine	Insoluble dans l'alcool amylique	Soluble dans l'alcool amylique
Asphalte de Syrie	10	58	17	15
Asphalte de la Trinité	18	54	19	9
Brai de pétrole	2	46	27	25

Il est à remarquer que les nombres des trois dernières colonnes s'exagèrent un peu si on les rapporte, non plus à l'asphalte lui-même (mélange de corps minéraux et organiques), mais au bitume qu'on en extrait ; ils deviennent :

Produit	Insoluble dans la benzine	Insoluble dans l'alcool amylique	Soluble dans l'alcool amylique
Asphalte de Syrie	63,8	18,7	16,5
Asphalte de la Trinité	65,34	22,99	10,89
Brai de pétrole	46,9	27,54	25,50

Mais, même ainsi rectifiés, ils ne se prêtent pas facilement à la caractérisation de petites quantités de brai minéral dans le bitume d'asphalte d'origine inconnue. Leur détermination constitutive, d'ailleurs, une opération assez pénible.

Aussi, Kovacs et Sôtet ont-ils proposé une méthode qualitative pour distinguer l'asphalte du brai de pétrole.

Cette méthode consiste aussi à extraire le bitume par le sulfure

(1) POST et NEUMANN. — *Traité d'analyse chimique*.

de carbone, à éliminer le solvant, à sécher le résidu à 110°, puis à dissoudre ce résidu dans deux fois et demie son poids de sulfure de carbone.

Une partie de cette solution, additionnée de 10 fois son volume d'alcool absolu, donne, avec l'asphalte pur, un précipité noir, visqueux, analogue au brai, tandis que, avec le brai de pétrole, il se produit un précipité noir floconneux. Ces insolubles, recueillis et séchés à 90°-95°, ont des caractères différents : le premier est noir, visqueux, brillant et s'étire en fils quand on l'a préalablement chauffé; le second est mat, terreux et se divise facilement entre les doigts.

Enfin, si l'on agite 1 cc. de la solution sulfocarbonique avec 5 cc. d'alcool absolu, le brai de pétrole donne un précipité noir, boueux, et le bitume d'asphalte un précipité noir, visqueux, semblable à la poix. Le liquide surnageant le précipité est brun-rougeâtre avec le brai de pétrole et brun clair avec l'asphalte.

L'auteur recommande avec raison de ne pas manquer de faire des essais comparatifs avec l'asphalte pur avant de conclure.

Or, nous avons constaté qu'en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution sulfocarbonique de ces produits, les résidus prenaient des aspects nettement différents selon leur origine et leur composition

D'une façon générale, les asphaltes fournissent des solutions sulfocarboniques qui, à l'évaporation, donnent des résidus noirs, *brillants* et lisses, *non déformés*, mais présentant fréquemment des fissures très visibles par transparence. Ces fissures proviennent d'un retrait qui se produit dans les bitumes peu riches en huiles. Lorsque la proportion d'huile augmente, le résidu, plus élastique, forme une masse homogène, à surface plane.

Avec les brais de pétrole, la masse, plus souple, plus élastique, moins homogène, subit des modifications qui se produisent même dans les mélanges de bitumes et de brais de pétrole.

Pour observer utilement ces phénomènes, il convient d'employer du sulfure de carbone blanc et de suivre *exactement* la marche suivante, notamment en ce qui concerne les poids et les volumes des matières mises en œuvre, ainsi que la forme et les dimensions des vases destinés à recevoir les extraits.

Mode opératoire. — On prend 1 gr. du corps, qu'on dissout à froid dans 25 cc. de sulfure de carbone; s'il s'agit d'asphalte en roche, on en pèse une quantité telle que le produit brut corresponde à 1 gr. de bitume (pour cela, on fait la cendre, et l'on considère que la partie volatile représente le bitume).

Dans l'un ou l'autre cas, on filtre, et l'on soumet le filtratum à

l'évaporation spontanée dans un vase cylindrique en verre (vase à extrait) de 70 millim. de diamètre et 25 millim. de hauteur ; 24 heures après, le résidu est examiné.

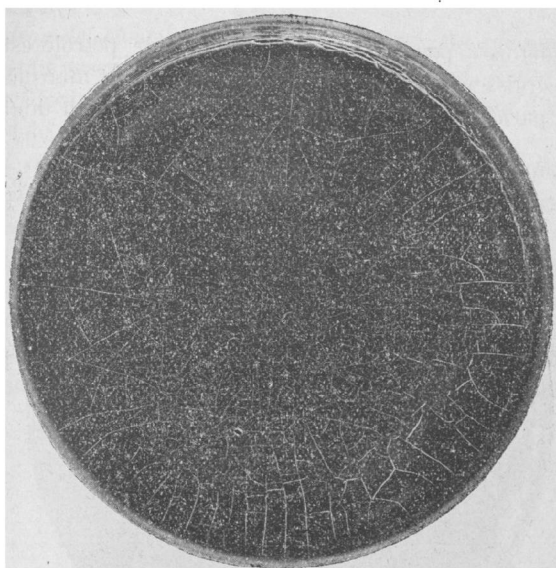


Fig. 1.

Bitumes. — Les variétés suivantes : bitume de Judée vrai, Trinidad, gilsonite, bitume d'Amérique, ont donné les mêmes résultats : surface noire brillante, d'un éclat particulier, présentant des craquelures d'une netteté parfaite, plus ou moins accentuées, en nombre variable, mais toujours visibles, surtout par transparence, lorsque le fond du vase, placé verticalement, se trouve disposé entre une fenêtre éclairée et l'œil de l'observateur.

La position de ces fentes n'est pas fixe ; le bitume de Trinidad est celui qui présente au plus haut degré ce phénomène. La figure 1 montre l'aspect de l'un d'eux : la gilsonite.

D'autres asphaltes, comme le Letto-Manopello, le pont du Château, l'Albanie, donnent des résidus sulfocarboniques *noirs brillants, lisses, homogènes* comme les précédents, mais ils *ne se fendent pas*.

Brai de pétrole. — Le brai de pétrole, au contraire, donne une surface noire, *mate*, présentant fréquemment, vers son centre, une sorte de dépression plus claire, brune, ayant l'aspect d'une faible pellicule légèrement translucide : Vers ce centre, convergent des mamelonnements qui partent des bords de la masse ; ces

aspects sont d'autant plus marqués que la proportion de brai d'huile minérale dans le mélange est plus importante.

La figure 2 montre le résidu d'un brai de pétrole du commerce.

Quelquefois cependant, l'aspect du brai de pétrole est différent : les plissements ne sont que très légèrement marqués, mais l'aspect paraffineux de la surface ne laisse aucun doute à ce

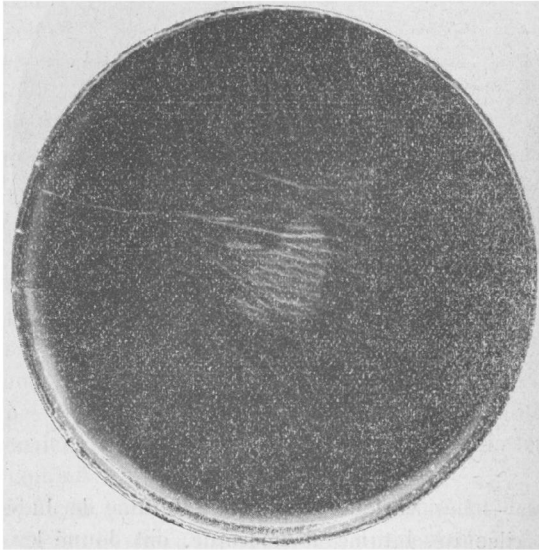


Fig. 2.

sujet ; il laisse supposer que, lors de la solidification, la paraffine est remontée à la surface et a fait ainsi un voile très important sur la partie noire.

Smala. — Le smala, qui est un brai dur de pétrole d'origine russe, offre une particularité curieuse, que la photographie ne montre pas, mais que nous présentons sur le dessin (fig. 3). Sa surface est légèrement plus claire en son centre, elle est fluorescente à reflet vert, sans éclat. En examinant ce résidu sous diverses incidences, on provoque l'apparition d'irisations et parfois même on observe le phénomène des anneaux colorés. Les plissements sont moins nets que dans les cas précédents ; leur nombre est plus considérable ; ils ressemblent à des rayons, plus accentués vers les bords de la circonférence, d'une grande délicatesse de forme. Le dessin de M. Eug. Collin (1) donne une idée de leur aspect.

(1) Nous sommes heureux de remercier ici M. COLLIN de son obligeance.

Bien que le smala présente quelquefois à la longue des fissures (2 ou 3 fentes), il ne peut absolument pas être confondu avec un bitume. L'échantillon que nous avons examiné est le type officiel des douanes.

Goudron de schiste. — Le goudron de schiste que nous avons étudié était assez fluide; il donnait un résidu noir, moins dur que les précédents, à surface tourmentée par la présence d'un grand nombre de petits cratères et de proéminences.

Brai stéarique dur. — La surface du brai stéarique dur est *noire brillante*, sillonnée de petites dépressions à forme de losange, donnant l'impression de vagues entrecroisées, comme il s'en produit à la surface d'une eau que le vent ride. Elles sont bien visibles lorsqu'on incline le vase pour lui faire prendre diverses positions.

Brai stéarique demi-mou. — Il en est de même du brai stéarique demi-mou, mais, sa consistance étant insuffisante, les plisse-

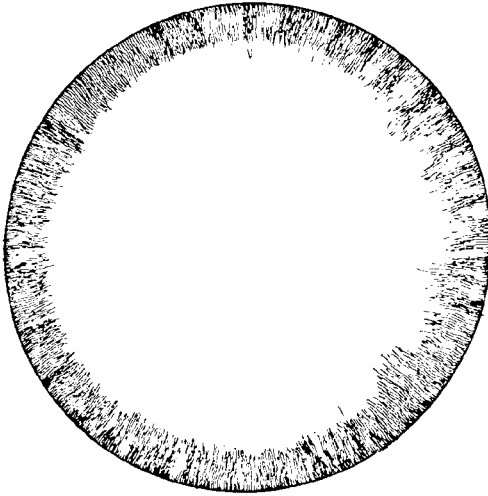


Fig. 3.

ments n'ont pu subsister, et la surface lisse est noire et onctueuse.

Mélanges d'asphalte et de brai de pétrole. — *Asphalte + 20p.100 de brai.* — Si l'on examine un asphalte mélangé à 20 p.100 de brai de pétrole du commerce, on observe que la surface du résidu sulfocarbonique est unie, comme dans le cas de l'asphalte pur, mais le brillant disparaît et, en certains endroits, la surface montre une sorte de voile avec quelques traînées. Les plissements ne sont qu'à l'état naissant et apparaissent sous forme de petites

aiguilles ou de rectangles très allongés, plus clairs que le fond sur lequel ils se détachent.

Asphalte + 50 p.100 et 75 p.100 de brai. — Avec 50 p.100 de brai de pétrole, la surface noire et terne présente l'aspect caractéristique des plissements du brai.

Lorsqu'il y a 75 p.100 de brai dans le mélange examiné, la partie médiane brune est plus accentuée, et les plissements sont plus nombreux et mieux marqués.

Asphalte + 10 p.100 de goudron de schiste. — Lorsqu'on ajoute 10 p.100 de goudron de schiste à un asphalte, le caractère dominant du résidu sulfocarbonique est celui du bitume : la plus grande partie de la surface est noire brillante avec quelques légères fentes, mais il se produit, vers les bords, de petits plissements, et, en certains points de la surface, on retrouve l'aspect tourmenté de cratères caractéristiques du goudron de schiste.

La recherche du brai Smala dans les mélanges est infiniment moins sensible.

Comme il est difficile de rendre par des photographies l'impression exacte que donnent les diverses expériences ci-dessus, nous engageons le lecteur qui voudrait se faire une idée exacte de ces figures, à procéder lui-même aux préparations qui l'intéressent.

Ce mode d'essai n'est évidemment pas applicable, au moins directement, aux bitumes liquides, qui ne donnent, par évaporation de leurs solutions sulfocarboniques, que des résidus dépourvus de consistance.

Mais si, par une opération préliminaire, on prive ceux-ci d'une partie de leurs constituants les plus volatils, on les amène à l'état solide, et, sur les produits ainsi obtenus, il est aisé d'opérer comme si l'on se trouvait en présence de bitumes et de brais solides. On y parvient aisément par une distillation dans le vide poussée jusqu'à 330° en chauffant au bain d'air.

Comme les bitumes liquides renferment fréquemment de l'eau et des impuretés, il convient de les purifier en les dissolvant préalablement dans le sulfure de carbone et en filtrant la solution après l'avoir laissé déposer.

La solution sulfocarbonique filtrée, renfermant environ une dizaine de grammes de bitume, est alors introduite dans un ballon d'environ 200 à 250 cc. pour être soumise à l'évaporation et à la concentration dans le vide.

Il est commode d'utiliser dans ce but un ballon de Friedel, muni d'une tubulure latérale qu'on réunit à une fiole à filtration dans le vide (ou à un autre flacon de Friedel) qui communique,

elle-même, avec une trompe à vide. Le chauffage s'effectue au bain d'air ; on peut employer, à cet effet, une simple boîte en fer blanc, sur laquelle on pose deux morceaux de carton d'amiante découpés de telle façon qu'ils puissent laisser passer le col du ballon en obturant la boîte. Un thermomètre plonge dans ce bain d'air, de façon que son réservoir, disposé à la hauteur du fond du ballon, indique la température. On fait un vide d'environ 73 millim., et l'on chauffe progressivement, d'abord pour éliminer le dissolvant, puis pour séparer les hydrocarbures les plus légers. En deux heures et demie, on obtient ainsi facilement la température de 350°, qui marque la fin de l'opération. Les huiles se réunissent dans la fiole, et, si elles ont tendance à se concréter, on les ramène à l'état liquide en chauffant la tubulure du ballon avec une petite flamme de gaz ou d'alcool.

Il est évident que, lorsque le bitume à analyser ne renferme ni eau ni substances minérales, on peut se dispenser de la purification au sulfure de carbone. On en introduit alors directement une dizaine de grammes dans le ballon, et l'on distille comme il vient d'être dit.

En opérant ainsi sur un bitume visqueux d'Afrique (1), qui nous avait été obligeamment remis par M. Guiselin, nous avons obtenu, à la distillation, une huile lourde, limpide, fluorescente, très épaisse. Le résidu de la distillation, friable, a donné, par évaporation spontanée de la solution sulfocarbonique obtenue dans les conditions précisées précédemment, un résidu à surface lisse, brillante, analogue à celui fourni par l'asphalte de Pont-du-Château.

Un autre bitumeliquide, d'origine inconnue, a donné un résultat identique.

Dans les mêmes conditions, un brai de pétrole a fourni des huiles paraffineuses (2), se solidifiant par refroidissement et légèrement fluorescentes. Le résidu de la distillation, mis en solution sulfocarbonique et évaporé spontanément, a laissé un résidu noir, mat, ayant, en son centre, une tache montrant un grand nombre de plissements, et tout à fait semblable à celui du brai originel, mais un peu plus mat.

(1) Ce bitume provenait d'Omara (Côte-d'Ivoire). Par distillation au blackpot, il a fourni :

Eau	10,61
Huiles crackées	30,56 (densité, 0,896).
Coke et sable	54,64
Gaz (H ² S, Az A ³ , etc.) pertes .	4,19 (analyse remise par M. Guiselin).

(2) L'aspect de ces huiles doit varier avec l'origine du pétrole qui a donné naissance au brai.

Nous avons donc pu obtenir, avec les bitumes et les brais liquides, des résultats du même ordre que ceux que nous avons fait connaître pour les brais et les bitumes solides.

**Tube de E. Chenard, à fractionnements multipliés
par condensation adiabatique,**

par M. E. HILDT.

Les appareils à distillation fractionnée, employés dans les laboratoires aussi bien que dans l'industrie, sont tous inspirés du principe déjà séculaire formulé par Adam. Ce principe, on le sait, consiste à provoquer le refroidissement extérieur des vapeurs émises par le liquide générateur, dans des appareils à étages successifs où les échanges entre vapeurs et liquides s'opèrent avec une rapidité variable, suivant le dispositif adopté.

Les différences qu'on peut relever entre ces appareils reposent tout entières sur des détails de construction parfois ingénieux, mais jamais essentiels.

M. Chenard a eu l'idée d'utiliser le travail des vapeurs contre la pression extérieure pour obtenir, dans des conduits de grande longueur et de faible capacité, des fractionnements extrêmement rapides, avec une aisance et une intensité des plus remarquables.

Rappelons que, pour l'eau, par exemple, prise dans les conditions normales d'ébullition, la chaleur externe de vaporisation est à peu près exactement le treizième de la chaleur totale. Cela revient à dire que le travail mécanique effectué par les vapeurs contre la pression extérieure de l'atmosphère équivaut au nombre de calories qui aurait suffi pour élever de 40° environ la température de l'eau avant sa vaporisation.

Si l'on suppose des vapeurs chimiquement stables, circulant entre la source d'émission et l'atmosphère dans un conduit cylindrique de longueur indéfinie, le refroidissement lié au travail effectué, c'est-à-dire à la distance parcourue, se traduira par des condensations proportionnelles à ce travail et conséquemment par une perte graduelle de vitesse.

Soit un alambic simple, composé d'une chaudière A, reliée à un réfrigérant R ouvert à l'air libre, par un conduit cylindrique horizontal BC, qu'on peut supposer isolé du milieu ambiant et parfaitement adiabatique. Les vapeurs sont mauvaises conductrices de la chaleur quand la forme des conduites ne favorise pas les échanges par convection, et il se produira, dans le conduit BC,

des condensations dues au travail extérieur que les vapeurs doivent fournir pour gagner le réfrigérant.

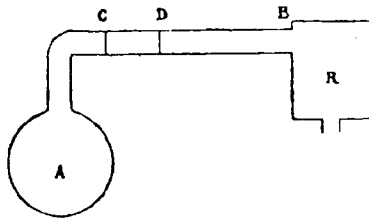


Fig. 1.

Le phénomène s'accompagnera de pertes de vitesse correspondant à des pertes de charge. Mais, dans les conditions pratiques habituelles, de très notables variations de la vitesse d'écoulement sont compatibles avec des variations de pression presque inappréciables, et l'on pourra supposer que les vapeurs restent homogènes. Cette hypothèse admise, on peut formuler une expression simple et très approchée de la loi d'écoulement des vapeurs.

Soit CD une tranche de longueur L de la vapeur en mouvement. Lorsque la limite C est parvenue en D, le milieu résistant de pression P a été refoulé sur une longueur L. Soient S la section normale du conduit, E l'équivalent mécanique de la chaleur, π le poids spécifique de la vapeur considérée, λ sa chaleur latente de vaporisation.

Le poids de vapeur considéré dans la tranche CD est égal à πSL . Le travail effectué s'exprime par PSL. Il correspond à une perte de chaleur interne égale à $\frac{PSL}{E}$, qui se traduit par la condensation d'un poids de vapeur égal à $\frac{PSL}{E\lambda}$.

Le rapport du poids condensé au poids total considéré est donc

$$K = \frac{P}{\pi E \lambda}.$$

Cette expression est indépendante des quantités envisagées, et le phénomène est continu. Pour une pression déterminée et pour une vapeur chimiquement stable, il ne dépend que du poids spécifique de la vapeur et de sa chaleur latente de vaporisation.

Pour la vapeur d'eau et dans les conditions normales habituelles, ce rapport K est d'environ 5,6 p. 100. Pour la vapeur d'alcool, le calcul indique un chiffre presque égal, soit 5,5 p. 100.

Dans les conditions hypothétiques envisagées, on peut donc admettre que les vapeurs s'écouleront avec une vitesse variant en

progression géométrique décroissant, et la loi de mouvement pourra être graphiquement représentée par la branche hyperbolique d'un logarithme.

$$\text{Espace} = \log. \text{ vitesse.}$$

Lorsqu'on distille des vapeurs mixtes, d'eau et d'alcool par exemple, présentant le caractère de combinaisons exothermiques, cette fonction est modifiée par la transformation chimique, mais le refroidissement progressif dû au travail extérieur, reste un facteur considérable de cette transformation. Cette donnée

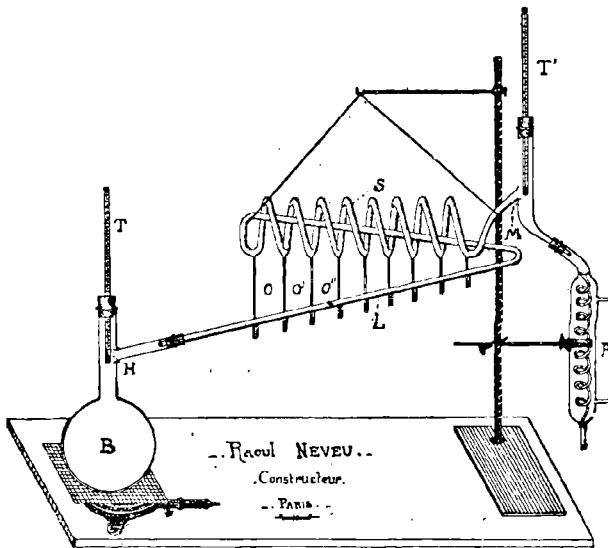


Fig. 2.

complète la théorie du fractionnement attribué jusqu'ici exclusivement aux pertes de chaleur par réchauffement au milieu ambiant; elle explique, dans une large mesure, les différences notables qu'on trouve dans les résultats numériques fournis par les différents auteurs qui ont dressé des tables pour la distillation de l'alcool éthylique.

Cette conception simple a été appliquée dans le petit appareil que nous représentons ici : c'est un serpentín à axe horizontal, dans lequel les vapeurs circulent entre le ballon et le réfrigérant sans autre résistance que celle de la pression extérieure.

Les condensations qu'elles abandonnent dans les spires sont précipitées aussitôt vers la branche inférieure de l'appareil, grâce à un système de tubes reliant la partie inférieure de chaque spire du serpentín au tube collecteur qui les ramène dans le ballon.

Par suite des effets thermiques réalisés adiabatiquement dans les spires du serpentín, cette partie de l'appareil est le siège d'échanges extrêmement intenses, se traduisant par le renvoi vers la chaudière d'un flux ininterrompu de liquides de condensation.

On sait combien sont délicates et fastidieuses les opérations d'analyse par distillation, lorsque la nature des corps étudiés force à opérer entre des limites très voisines des températures initiale et finale d'ébullition. Le tube de E. Chenard permet d'effectuer ces opérations avec une rapidité et une aisance incomparables, qu'on ne rencontre pas avec tout autre appareil; par la suppression des barbottages et des transports mécaniques de liquides, dont ils s'accompagnent toujours, il assure une rigueur remarquable à la séparation des produits à fractionner.

En outre, lorsqu'il s'agit de liquides dont le point d'ébullition est moins rapproché (par exemple eau et alcool), on obtient, avec ce tube, une séparation très nette des deux liquides, quel que soit le rapport du mélange soumis à la distillation, et avec un rendement qu'on ne réalise pas avec les autres rectificateurs.

Ainsi, en partant d'un liquide alcoolique faible (12°), on arrive, avec le tube de Chenard, à séparer une grande partie de l'alcool dans les premières fractions représentant le dixième environ du volume initial; le distillatum a un titre supérieur à 90°, et l'on peut régler l'ébullition du liquide de façon que ce titre reste constant jusqu'à ce que la distillation s'arrête. Voici, à titre d'exemple, le résultat d'un des essais comparatifs faits avec un tube de Chenard, avec un tube Lebel à 3 spires et avec un tube Vigreux à pointes de 23 cm. : 4.500 cc. alcool à 12°,5 ont été distillés dans un ballon de 2 litres, en déterminant le titre du liquide distillé par fractions de 40 cc.

Titre des différentes fractions.

	Tube de Chenard	Tube de Lebel	Tube de Vigreux
1 ^{re} fraction.	94°	83°	73°
2 ^e —	91	81	69
3 ^e —	91	75	67
4 ^e —	91	66	60
	La distillation s'arrête, on aug- mente le feu.		
5 ^e —	26	35	54
6 ^e —	—	22	48
7 ^e —	—	—	39
8 ^e —	—	—	28

Un autre essai, fait dans les mêmes conditions, mais en faisant distiller plus rapidement de l'alcool à 11°, a donné, avec le tube de Chenard, 4 premières fractions de 40 cc. chaque, ayant respectivement les titres suivants : 90°, 90°, 89°, 5-88°, 5.

Enfin, l'appareil est extrêmement maniable, peu fragile et permet de conduire les opérations avec le minimum de précautions.

Préparation d'acide sulfurique exempt de combinaisons nitreuses,

Par M. Ach. Grégoire.

Directeur de la station de chimie et de physique agricoles de Gembloux.

Il y a plusieurs années, en préparant des solutions pour le dosage de l'acide phosphorique dans des substances organiques par destruction de celles-ci à l'aide d'un mélange de SO^3H^2 et d' AzO^3H , j'avais remarqué que, lors de la dilution de la solution sulfurique par addition d'eau, il se produisait un fort dégagement de vapeurs rutilantes, et j'avais pensé qu'il y avait là un procédé très simple pour débarrasser SO^3H^2 de ses combinaisons azotées. Un simple essai m'avait montré l'exactitude de cette conclusion. Cependant le procédé était tellement simple que je ne le croyais pas nouveau, et je ne le publiai pas.

Comme, d'une part, SO^3H^2 parfaitement exempt de combinaisons azotées est extrêmement rare dans le commerce; comme, d'autre part, je n'ai trouvé dans aucun ouvrage mention du procédé, qui est beaucoup plus simple que celui de Pelouze indiqué dans les traités, il peut être utile de le décrire ici.

L'acide sulfurique à purifier, introduit de préférence dans un ballon Kjeldahl, est dilué avec son volume d'eau distillée, puis soumis à une vive ébullition jusqu'à concentration. Si, après ce traitement, il reste des traces de combinaisons nitreuses, on répète l'opération une deuxième fois.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de traces d'aluminium. — M. G. PETIT (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 3 décembre 1913). — Lorsqu'on fait bouillir de l'alumine précipitée avec de l'eau de baryte, il se forme un aluminat de baryum soluble dans l'eau; tel est le principe sur lequel repose le procédé par lequel M. Petit propose de rechercher l'aluminium. On précipite par l'ammo-

niaque les hydrates de fer, de chrome et d'aluminium ; on traite ces hydrates par l'eau de baryte, qui ne dissout que l'alumine ; on filtre ; on acidule le filtratum, et l'acide employé se combine avec l'alumine et avec la baryte ; le sel d'aluminium est alors facile à déceler.

Recherche de doses d'aluminium assez considérables. — Dans le cas où les proportions d'aluminium sont assez considérables, on sépare les hydrates de fer, de chrome et d'aluminium des autres corps par la méthode ordinaire, qui est très précise ; on lave ces hydrates jusqu'à complète élimination des sels ammoniacaux, qui empêcheraient la formation de l'aluminate de baryum ; s'il se forme une suspension colloïdale, on la fait cesser en ajoutant un peu de chlorure de sodium ; on place l'entonnoir sur un bécber ; on détache le précipité du filtre à l'aide d'un jet de pissette ; on ajoute dans le bécber 2 gr. de baryte pure et cristallisée ; on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition, car, pour garder à la méthode toute sa précision, il faut éviter de laisser séjourner trop longtemps la baryte caustique dans du verre ; on filtre ; le filtratum, qui contient l'aluminate de baryum, est additionné d'HCl ; on chauffe pour chasser l'acide carbonique ; on alcalinise par l'ammoniaque conservée sur le chlorure de baryum ; on précipite ainsi l'alumine, qu'il est facile de distinguer du carbonate de baryum qui se forme lentement au fur et à mesure que la solution se carbonate à l'air.

Recherche de traces d'aluminium. — La méthode qui précède ne saurait convenir pour rechercher des traces d'alumine qui seraient masquées par le carbonate de baryum résultant de la carbonatation de la baryte. Il convient donc de modifier le procédé ; jusqu'au moment où l'on traite par la baryte, il n'y a aucun changement ; il faut seulement éliminer avec le plus grand soin les sels ammoniacaux ; le mieux, si l'on opère en présence de beaucoup de fer, est de laver à l'eau bouillante par décantation ; en général, cinq décantations, suivies d'égouttages complets, donnent un résultat satisfaisant.

Les hydrates, lavés et traités par la baryte comme il est dit ci-dessus, fournissent la solution d'aluminate de baryum, qui, cette fois, est acidulée par un léger excès de SO^2H^2 , afin de précipiter le sulfate de baryum ; on concentre jusqu'à 20 ou 30 cc. environ ; on filtre ; on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte, de manière à n'en verser qu'un excès de 4 à 5 gouttes au maximum ; cette précaution est indispensable pour éviter que des traces d'aluminium passent inaperçues ; on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition, mais sans faire bouillir ; on laisse reposer ; l'alumine se rassemble au fond du vase.

Cette méthode s'applique également à la recherche de traces d'aluminium en présence de l'acide phosphorique, de l'acide bori-

que, de l'acide oxalique, de la silice, etc. ; il suffit d'opérer sur les acétates basiques comme sur les hydrates.

L'attaque du verre est nulle dans les conditions ci-dessus indiquées ; pour que cette attaque se produise, il faudrait avoir affaire à une solution concentrée de baryte, qu'on ferait bouillir pendant une heure dans le bécher.

La solution d'aluminate de baryum se filtre aisément et sans durcir les filtres.

Cette méthode permet de rechercher des traces d'aluminium en opérant dans un vase de verre, ce qu'on ne peut faire avec la méthode à la soude.

Elle permet de déceler avec certitude 1 milligr. d'aluminium en présence du chrome et du fer. Toutefois, en présence d'une proportion importante de ces éléments, la sensibilité est un peu moindre ; pourtant, on peut déceler 1 milligr. d'aluminium en présence de 1 gr. de fer.

Remarques au sujet de la réaction de la murexide. — M. OECHSNER DE CONINCK (*Soc. biologie*). — La réaction de la murexide a rendu de grands services dans les recherches biologiques ; elle est appelée à en rendre encore, puisqu'elle paraît s'appliquer à ces nombreux acides aminés qu'on étudie de plus en plus. J'ai donc cherché à fixer la technique de cette réaction, espérant ainsi rendre service aux biologistes, qui trouvent dans les livres des indications contradictoires et, en général, un peu vagues. Je me suis d'abord attaché à l'étude de la réaction d' AzO^3H sur l'acide urique et les urates acides ou diurates.

Lorsque, sur quelques milligr. d'acide urique, on instille quelques gouttes d' AzO^3H blanc ordinaire, et qu'on chauffe très doucement, on voit se former un corps rouge, mais, en même temps, il se produit, en général, un corps jaune, qui correspond à un degré d'oxydation inférieure. En effet, si l'on chauffe plus longtemps, et *toujours aussi doucement*, il devient bientôt orangé, rouge-orangé, puis rouge. Il devient également rouge au contact des alcalis, tels que la lithine en solution aqueuse concentrée, l'eau de chaux saturée, etc., et il ne tarde pas à s'y dissoudre. Les auteurs recommandent de traiter le corps rouge par une petite quantité d'ammoniaque, ce qui donne une couleur rouge-pourpre, ou de potasse, ce qui fournit une coloration bleue (bleu-fer, bleu-violet). Ici, je ferai remarquer que, si l'on emploie la potasse comme réactif, il faut avoir soin d'employer de la potasse très pure (potasse à l'alcool). Lorsque la potasse renferme diverses impuretés, et notamment du carbonate de potasse, les teintes obtenues peuvent varier ; on obtient ainsi des colorations qui s'approchent plus du carmin que du bleu ou du bleu-

violacé. J'ai alors recherché quelles étaient les colorations que fournissaient les principaux réactifs alcalins et alcalino-terreux.

Lessive de soude : belle coloration violet foncé.

Lessive de lithine : belle coloration rouge-pourpre.

Carbonate de potassium (solution concentrée) : coloration d'abord rouge-carmin, virant bientôt au lilas, puis au violet foncé.

Carbonate de sodium (solution concentrée) : coloration d'abord rouge-carmin clair, devenant plus foncée, puis virant au violet carminé.

Eau de baryte : coloration d'un beau violet-purpurin.

Eau de strontiane : coloration rouge-carmin foncé.

Eau de chaux : coloration lilas franc, virant bientôt au violet foncé pur.

Lorsqu'on a terminé l'attaque de l'acide urique ou d'un diurate par AzO^3H , on laisse la capsule se refroidir pendant quelques instants, et, *alors qu'elle est encore tiède*, on laisse couler, avec une pipette, le réactif alcalin sur le corps rouge. La présence d'un peu du corps jaune ne gêne pas; seulement, dans ce cas, il est bon d'ajouter une plus grande quantité du réactif, après avoir, de nouveau, chauffé légèrement la capsule.

Dosage de la caféine dans la noix de kola et dans ses préparations. — M. FRANÇOIS (*Journal de pharmacie et de chimie* des 1^{er} et 16 novembre 1913). — M. François a fait l'étude des procédés usités pour doser la caféine dans la noix de kola et dans ses préparations, telles que l'extrait, l'extrait fluide et le granulé de kola.

En ce qui concerne les préparations de kola, les procédés étudiés par M. François sont : 1^o le procédé du Codex, qui consiste à délayer la préparation avec de l'eau, à ajouter de la magnésie calcinée, à laisser à l'air pendant une heure et à épuiser le mélange par le chloroforme. Il est avéré qu'au bout d'une heure la dessiccation n'est pas suffisamment complète. Les rédacteurs du Codex ont manifestement eu l'intention de soumettre à l'action du chloroforme un mélange sec et pulvérulent de magnésie et de préparation de kola. On arrive avec certitude à ce résultat en abandonnant le mélange pendant 48 heures à l'air libre ou, mieux, sous une cloche garnie de SO^4H^2 . Il est même indispensable de prendre une autre précaution, consistant à pulvériser très finement le mélange et à le tamiser. On peut même ajouter un peu de sable à l'essai pour le diviser davantage. La caféine obtenue dans ces conditions est très blanche et d'une pureté suffisante.

Le procédé du Codex présente quelques défauts : l'ébullition pratiquée sur le bain-marie est accompagnée de soubresauts gênants; pendant l'ébullition, une partie du mélange pulvéru-

lent peut fixer un peu d'humidité prise au chloroforme ou aux vases employés et s'agglomérer en boules, que le chloroforme peut ne pas pénétrer ; enfin, il est impossible de filtrer et de peser le chloroforme sans perte, en sorte qu'on ne peut pas recueillir exactement les deux tiers du chloroforme mis en œuvre.

2° Le deuxième procédé, que recommande M. François, ressemble beaucoup au précédent ; il en diffère simplement en ce qu'il supprime les défauts ci-dessus signalés et en ce qu'il exige moins de travail. Le mélange bien sec et pulvérisé, additionné de sable, est introduit dans l'allonge de l'appareil à épuisement continu qu'il a imaginé et que nous avons décrit (1), appareil qui est relié à un réfrigérant à reflux ; on épuise pendant 4 heures avec un poids donné de chloroforme exactement pesé dans un ballon ; l'épuisement terminé, on démonte l'appareil ; on relie le ballon à un réfrigérant descendant ; on distille le chloroforme, et l'on sèche la caféine en couchant le ballon dans une étuve.

3° Le troisième procédé, dû à M. Meillère, est différent des deux précédents ; lorsque, dans les procédés ci-dessus mentionnés, on déplace la caféine par la magnésie, celle-ci insolubilise les principes colorants et tanniques de la noix de kola. M. Meillère substitue à la magnésie le bicarbonate de potasse, qui dissout ces principes. Ce procédé donne de bons résultats, mais il n'a pas la préférence de M. François.

En somme, les trois procédés étudiés, pratiqués avec soin, donnent sensiblement les mêmes résultats pour l'extrait, l'extrait fluide et le granulé de kola. La pureté de la caféine est suffisante dans les trois procédés, puisque la partie insoluble ne dépasse pas 2 à 3 p. 100. Pour l'extrait de kola, si l'on épuise pendant 3 ou 4 heures le mélange sec et pulvérisé dans un appareil à épuisement continu, la caféine passe entièrement en solution ; pour le granulé, dans lequel le sucre enrobe le mélange à épuiser, on peut faire un deuxième épuisement, qui enlève encore quelques milligr. de caféine, mais, dans aucun cas, le marc épuisé ne contient de caféine décelable par l'iodo-bismuthate de potassium.

M. François conclut donc que, pour le dosage de la caféine dans l'extrait, dans l'extrait fluide et dans le granulé de kola, le procédé du Codex est exact et qu'il n'y a aucune raison de le modifier pour employer des procédés faisant agir le chloroforme en présence de l'eau. Le chimiste doit seulement s'appliquer à obtenir un mélange très sec et très finement pulvérisé. Ce procédé pourrait être heureusement modifié par la suppression du prélèvement des 2/3 du chloroforme mis en œuvre et par l'emploi d'un appareil à épuisement continu.

En ce qui concerne le dosage de la caféine dans la poudre de

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 19.

noix de kola, il n'en est pas de même. M. François a fait ses expériences avec son appareil à épuisement continu, qui donne incontestablement les meilleurs résultats. En opérant à plusieurs reprises sur la même poudre, il a obtenu des chiffres très éloignés les uns des autres, et constamment le marc, traité par l'acide chlorhydrique, a donné d'abondants précipités avec l'iodo-bismuthate de potassium. Il est très facile d'expliquer ce qui se passe en pratiquant le dosage tel qu'il a été effectué par M. François. La magnésie, qui est destinée à libérer la caféine de ses combinaisons, est une base insoluble ; si on la met en contact avec une préparation soluble de kola, qui l'imbibé, aucune partie de la préparation n'échappe à son action ; la caféine se trouve entièrement mise en liberté et peut être facilement extraite. Lorsque la magnésie est mise en contact, même en présence de l'eau, avec une poudre végétale comme la poudre de kola, chaque grain de poudre étant formé de 20, 30, 50 cellules contenant des combinaisons de caféine, les cellules seules qui forment la surface des grains auront un contact efficace avec la magnésie ; pour elles seules, la caféine sera libérée et susceptible de se dissoudre dans le chloroforme.

Il conviendrait donc de faire précéder le dosage de la caféine dans la poudre de kola d'une dissolution des principes actifs dans un dissolvant approprié.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse de l'aluminium. — M. J. CZOCHRALSKI (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 501). — Il n'existe pas encore de méthode unifiée pour l'analyse complète de l'aluminium, et l'on trouve souvent, dans la littérature, des doléances sur la complication des méthodes existantes et les contradictions des observations chimiques et physiques.

Pour le dosage rigoureusement exact du *silicium*, la méthode la plus convenable est celle de Otis et Handy. Pour les analyses commerciales ou techniques, on peut prendre un procédé plus rapide. SO^4H^2 , additionné d'un peu d' AzO^3H , convient bien pour cette séparation.

2gr. de copeaux sont attaqués dans un grand Erlénmeyer avec 40cc. d'eau, 40cc. de SO^4H^2 concentré et environ 2cc. d' AzO^3H ($D=1,48$) ; on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète. La solution encore chaude est diluée à 300cc. avec de l'eau froide, puis chauffée pendant assez longtemps à 80° environ pour réunir la silice. Le précipité est filtré, lavé à l'eau chaude

et pesé après calcination ; puis on le traite par HFl et SO^2H^2 pour en éprouver la pureté. Si le résidu est appréciable, il est attaqué au carbonate de soude (dans un creuset de porcelaine) pour y doser l'étain, l'antimoine et le plomb.

Dans le filtratum séparé de la silice, les métaux précipitables par H^2S — dans le cas où l'on a à considérer l'arsenic et le bismuth — sont séparés et dosés à la façon habituelle. Si l'on ne s'occupe pas de ces métaux, on dose seulement dans la solution le cuivre et éventuellement les traces de plomb par l'électrolyse. A la solution débarrassée de la silice et des métaux précipitables par H^2S , on ajoute 20gr. de tartrate d'ammonium ou une quantité correspondante d'acide tartrique dans 100cc. d'eau et l'on rend ammoniacal ; on verse ensuite du sulfure d'ammonium, et on laisse reposer à chaud.

Après séparation du précipité, le filtratum, concentré s'il y a lieu, est rendu fortement ammoniacal et additionné de chlorure d'ammonium ; puis on précipite le magnésium par le phosphate de sodium.

Le précipité fourni par le sulfure d'ammonium est calciné dans un creuset de porcelaine, repris par HCl concentré, et, après dissolution complète, introduit dans une fiole avec de l'eau ; on oxyde à l'eau de brome, et l'on précipite à chaud par la soude caustique pure (Fe , Ni , Mn).

Le filtratum est acidifié par HCl ; le brome est chassé par ébullition, et l'on ajoute de la soude jusqu'à réaction nettement alcaline. La solution est additionnée de 1 à 2gr. de cyanure de potassium, et l'on précipite le zinc dans une capsule de platine cuivrée avec un courant de 2 à 4 volts et une intensité de 0,01 à 0,03 amp. par cm^2 ; la précipitation exige de 2 à 5 heures ; on en contrôle la fin avec un fil de cuivre relié à l'anode ; le précipité est lavé comme d'habitude, séché à 100° et pesé.

Le précipité obtenu par la soude (Fe , Ni , Mn) est dissous sur le filtre par SO^2H dilué et chaud ; on oxyde par l'eau de brome ; on précipite le fer, à chaud, par l'ammoniaque, et on le pèse à l'état de Fe^2O^3 ; s'il y a lieu, on tient compte du manganèse présent. Ce dernier filtratum est acidifié par SO^2H^2 , débarrassé du brome par ébullition, additionné d'ammoniaque et de sulfate d'ammonium, et, dans la solution, on précipite le nickel par électrolyse comme on l'a fait pour le zinc.

L'analyse de l'aluminium peut aussi être exécutée comme suit quand, en présence de traces de cuivre, il ne s'agit que du dosage du silicium, du fer et du zinc. On dissout assez lentement 2gr., de métal dans SO^2H^2 (1 : 1) sans AzO^3H ; il faut éviter une action trop vive, qui pourrait réduire SO^2H^2 pour donner H^2S . La solution encore chaude est diluée à 400cc. avec de l'eau froide, et, après refroidissement, on titre le fer au permanganate sans tenir compte du précipité de silice. La solution est filtrée

pour recueillir la silice. Le filtratum est neutralisé à peu près par AzH^3 , et l'on précipite le zinc par H^2S dans la solution faiblement acide ; on le dose par le procédé connu.

Pour la séparation de plus grandes quantités de métaux dans les *alliages d'aluminium*, on peut employer des méthodes spéciales plus commodes.

L'étain en grande quantité est séparé avec la silice en traitant la prise d'essai par AzO^3H ; l'étain est dosé sous forme de SnO^2 après volatilisation de la silice.

Le cuivre est dosé en dissolvant environ 0gr.5 de métal dans 4cc. d' AzO^3H concentré, 15cc. d'eau et 5cc. de SO^4H^2 concentré ; après dissolution, on ajoute encore 4cc. d' AzO^3H , et l'on électrolyse sous une tension de 2 volts avec 0,02 amp. par cm^2 .

Pour l'antimoine, 2 à 5gr. d'alliage sont dissous dans HCl avec un peu de chlorate de potassium ; le chlore est chassé par ébullition, et, à la solution refroidie, on ajoute 20cc. d'une solution d'iode de potassium à 20 p.100 ; on titre en faisant passer un fort courant de CO^2 , en présence d'amidon, au moyen d'une solution de chlorure d'étain ajustée avec de l'antimoine pur. On déduit du résultat le cuivre et le fer dosés d'autre part.

Le nickel peut être précipité par une solution alcoolique de diacétyldioxime dans la solution débarrassée de la silice, des métaux précipitables par H^2S , additionnée de tartrate et rendue ammoniacale.

E. S.

Analyse des minerais de fer et de manganèse. — (*Bureau of Standards. Department of Commerce, S. W. STRATTON, directeur, 1913.*) — Le Ministère du Commerce américain, à Washington, possède un bureau spécial (*Bureau of Standards*), dont le directeur, M. S. W. Stratton, a pour mission d'étudier et de fixer les méthodes employées (physiques, chimiques et mécaniques) pour les divers contrôles qu'exerce l'Etat dans ses différents laboratoires.

Les méthodes d'analyse des minerais de fer et de manganèse pratiquées au *Bureau of Standards* sont les suivantes :

Silice. — Méthodes ordinaires : attaque par HCl ; fusion du résidu au carbonate de soude ; reprise ; évaporation à siccité ; filtration ; calcination de la silice, qui est pesée, puis reprise par HF et pesée de nouveau.

Phosphore. — Trois méthodes :

1^o Pesée du phosphomolybdate ;

2^o Titrage au permanganate de potassium ;

3^o Pesée du pyro-phosphate de magnésie obtenu du phosphomolybdate.

Pour les minerais contenant du titane, on fond deux fois au carbonate de soude, puis on précipite par une petite quantité de

sel ferrique. On finit par la méthode au molybdate d'ammoniaque.

Soufre. — 5 gr. de minerai sont fondus pendant une demi-heure avec 15 gr. de carbonates alcalins sur une lampe à alcool; on extrait à l'eau; on ajoute quelques gouttes de brome; on acidifie par HCl, et l'on finit comme de coutume en laissant reposer pendant 36 heures. On fait un essai à blanc dans les mêmes conditions pour les produits.

Alumine. Méthode Peter. — 2 gr. du minerai sont dissous dans HCl; le résidu, traité par HF, est fondu avec du carbonate de soude, dissous et ajouté à la solution principale; on évapore à siccité; on reprend par 5 cc. d'HCl; on dilue à 400 cc.; on ajoute 3 gr. de phosphate d'ammoniaque dissous; on neutralise juste par AzH^3 ; on ajoute 2 cc. d'HCl, puis 15 gr. d'hyposulfite de soude; on ajoute à la solution bouillante 8 cc. d'acide acétique à 90 p.100 et 5 gr. d'acétate d'ammoniaque; on fait bouillir pendant une demi-heure, et l'on filtre.

Le précipité qui contient toujours un peu de fer, est redissous dans HCl, puis reprécipité; on le calcine, et l'on pèse $AlPO_3 + Ti^3(PO_4)^4$. On retranche le titane dosé d'autre part, puis l'alumine est calculée en employant le facteur 0,4185.

Dans des minerais contenant beaucoup d'acide titanique, cette méthode n'est pas à recommander, car il y a une certaine incertitude sur la composition du phosphate de titane.

Méthode à l'éther. — La solution du minerai (5 gr.) est évaporée à siccité et reprise par 35 cc. d'HCl (D=1,13), puis épuisée d'abord par 100 cc. d'éther, puis par 50 cc. d'éther saturé d'HCl; on évapore la couche acide; on oxyde par un peu d' AzO^3H ; on précipite par l'acétate d'ammoniaque ou de soude (acétate basique); finalement on précipite par AzH^3 ; on calcine; on pèse le précipité composé d'alumine et d'acide titanique, de 70 p.100 environ d'acide phosphorique et d'un peu d'oxyde de fer.

Méthode à la phénylhydrazine. — La solution des chlorures (5 gr.) est diluée à 250 cc., presque neutralisée et réduite à chaud par le bisulfite d'ammonium. On ajoute quelques gouttes d'HCl, puis 3 cc. de phénylhydrazine redistillée. On agite; on laisse déposer; on filtre, et on lave à l'eau chaude. On peut redissoudre et précipiter une deuxième fois. Par cette méthode, on a la somme alumine + acide titanique + acide phosphorique.

Acide titanique. — La solution du minerai est réduite par le bisulfite d'ammonium. On chasse l'excès d'acide sulfureux par l'acide carbonique, et l'on réoxyde une petite partie du fer par l'eau bromée; on fait une séparation acétique entraînant le fer à l'état ferrique, le titane et le phosphore. Le précipité, séché, est fondu avec deux fois son poids de carbonate de soude; on reprend par l'eau. Le titane se trouve dans le résidu, qui est fondu au bisulfate. On dissout le tout; on réduit par l'acide sul-

fureux, puis on précipite après neutralisation presque complète par l'acide acétique et l'acétate de soude.

Vanadium. — Le minerai (5 gr.) est dissous dans HCl. Le résidu calciné est repris par HF, puis par HCl, et cette solution est réunie à la partie principale. On évapore pour chasser l'excès d'HCl; on dilue et l'on neutralise presque complètement par le carbonate de sodium; on réduit par SO^2 ; on fait bouillir pour chasser l'excès de SO^2 , et l'on additionne d'un léger excès d'émulsion d'oxyde de zinc; on fait bouillir pendant quinze minutes, et l'on filtre rapidement.

Le précipité contient tout le vanadium, avec l'alumine, le titane et un peu de fer; on le calcine; on le fond avec le carbonate de soude, et on l'épuise par l'eau; on répète cette opération. Les solutions des deux fusions réunies sont presque neutralisées par AzO^3H dilué; on porte à l'ébullition, et le précipité d'alumine est filtré; au filtratum on ajoute un léger excès de nitrate mercurieux; on chauffe, et l'on filtre; on calcine le précipité pour chasser le mercure; le résidu est ensuite fondu avec le carbonate de soude et épuisé par l'eau; on acidifie par SO^4H^2 . Le platine est précipité par l'hydrogène sulfuré; on fait bouillir, puis la solution est titrée par le permanganate de potassium N/100, réduite par l'acide sulfureux et titrée de nouveau.

Le vanadium est calculé à l'état de V^2O^3 .

Titrage des solutions de permanganate de potassium. — Après une étude détaillée des divers modes de titrage de la solution de permanganate de potassium par le fil de clavecin, le fer électrolytique, le sulfate double de fer et d'ammonium, l'acide oxalique, un oxyde de fer type, le *Bureau of Standards* a adopté définitivement l'oxalate de sodium, qui a une composition bien définie, qui est anhydre, non hygroscopique et qui peut être desséché à 240° sans se décomposer.

Dosage du fer à l'état ferrique. — Ce dosage a été pratiqué par les méthodes suivantes :

- 1^o Gravimétriquement;
- 2^o Par emploi du réducteur de Jones;
- 3^o Par la méthode au chlorure stanneux;
- 4^o Par réduction à l'aide de l'acide sulfureux.

Dosage du fer à l'état ferreux. — Le fer à l'état ferreux est dosé par la méthode de Pratt.

5 gr. de minerai sont traités dans un grand creuset de platine par 10 cc. de SO^4H^2 (1 : 3) et 40 cc. d'eau fraîchement bouillie; on couvre le creuset; on chasse l'air par un courant d'acide carbonique, et l'on fait bouillir; on ajoute 7 cc. d'HF, et l'on fait encore bouillir pendant 10 minutes; on verse le tout dans une grande capsule de platine contenant 100 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 et 200 cc. d'eau froide, fraîchement bouillie, puis on ajoute une quantité de permanganate de potassium légèrement inférieure à

celle qui est requise (Détermination par essai préliminaire). On titre alors rapidement jusqu'à teinte rose.

Dosage du manganèse. — Un grand nombre de méthodes sont employées, parmi lesquelles nous citerons les méthodes de Ford, celle de Ford modifiée, celle à l'acétate, celle de Volhard, celle de Ford-Williams, celle de von Knorre, celle au bismuthate, celle au persulfate d'ammonium.

Dosage de la chaux et de la magnésie. — Ce dosage est pratiqué par les méthodes connues.

Dosage des alcalis. — Les alcalis sont dosés par la méthode de Lawrence et Smith.

1 gr. du minerai est fondu dans un creuset cylindrique avec 1 gr. de chlorure d'ammonium et 8 gr. de carbonate de chaux; on épuise la masse par l'eau, et la plus grande partie de la chaux est enlevée par double précipitation à l'aide d' AzH_3 et de carbonate d'ammonium; on évapore le filtratum à siccité, et l'on chasse les sels ammoniacaux; on enlève, à l'aide de l'oxalate d'ammonium, les dernières traces de chaux contenues dans la solution du résidu calciné; le filtratum est évaporé avec HCl, puis calciné, et l'on pèse l'ensemble des chlorures. Ceux-ci sont ensuite séparés par les chloroplatinates à la manière ordinaire.

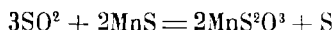
Le précipité de chloroplatinate de potassium est lavé à l'alcool, dissous dans l'eau chaude et réduit par le zinc et HCl. Lorsque tout le platine est précipité, on dissout l'excès de zinc dans HCl; on filtre; on lave; on calcine et l'on pèse le platine.

Dosage de l'eau. — L'eau de combinaison, encore présente après dessiccation à 100° , est déterminée en chauffant dans un courant d'air sec au rouge pendant 15 minutes. L'eau est recueillie et pesée dans un tube à chlorure de calcium. P. T.

Dosage du phosphore dans l'acier et le fer. — MM. C. H. et N. D. RIDSDALE (*Iron and Steel Inst.*, 1913, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1913, p. 538). — L'échantillon est dissous dans AzO^3H ($D = 1,22$); tout le phosphore est ensuite converti en acide orthophosphorique par addition de permanganate de potassium; on ajoute un sel d'ammonium et l'on précipite l'arsenic et le phosphore par le molybdate d'ammonium. Le précipité, lavé, est dissous dans la soude caustique; on ajoute HCl et du zinc métallique; lorsque le zinc est dissous, on ajoute du sulfure de zinc, qui précipite tout l'arsenic avec un peu de molybdène; on filtre; on fait bouillir, et l'on oxyde par le chlorate de potassium; on ajoute alors de l'acétate de soude solide, pour neutraliser HCl, et le phosphore est reprécipité par addition d' AzO^3H concentré, de nitrate d'ammonium et de molybdate d'ammonium. Le précipité est lavé avec une solution de nitrate de potassium, jusqu'à non acidité, et le phosphore est déterminé par titrage avec une solution de soude caustique et AzO^3H . P. T.

Dosage de polythionate en présence d'hypo-sulfite et d'acide sulfureux libre. — M. W. FELD (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 286). — La méthode a dû être établie pour les études du procédé de fabrication directe du sulfate d'ammoniaque imaginé par l'auteur.

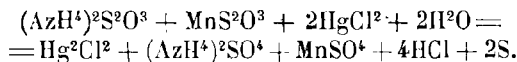
$\text{SO}^2 + \text{S}^2\text{O}^3$ sont d'abord titrés par l'iode. L'acide libre formé est titré, après addition de chlorure d'ammonium, à l'aide de la soude caustique en présence du méthylorange. La moitié de la soude employée correspond à SO^2 et donne la quantité d'iode correspondante ; le reste de l'iode est applicable à S^2O^3 . Une partie spéciale de la solution est traitée à froid pendant une demi-heure, et, en agitant, par un excès de bouillie de sulfure de manganèse ; on amène à un volume déterminé ; on filtre ; une partie aliquote est portée à l'ébullition avec un excès de solution de chlorure de mercure ; on ajoute du chlorure d'ammonium, et l'on titre l'acide libre formé avec la soude caustique et le méthylorange ; on retranche l'acidité correspondant à SO^2 et SO^3 ; le reste correspond à S^2O^6 . Les réactions qui entrent en jeu sont les suivantes : action de SO^2 sur MnS :



Action du polythionate sur MnS :



Action des produits formés sur HgCl^2 :



La bouillie de MnS doit contenir un excès de sulfate de manganèse et être environ à 1/2 molécule de MnS ; on la prépare comme suit pour qu'elle se conserve bien et ne donne pas lieu à des réactions secondaires : 600 cc. d'une solution de 1 molécule de MnSO^4 sont chauffés à 60° et traités par H^2S pour réduire les oxydes supérieurs ; dès que la solution ne change plus visiblement, on ajoute quelques gouttes de KOH , et l'on fait encore passer H^2S pendant quelques minutes. La solution limpide et chaude ne doit pas se troubler par un nouveau traitement par H^2S . On ajoute goutte à goutte 56 gr. environ de potasse caustique en solution concentrée à la solution chauffée à 60° et dans laquelle on fait passer un vigoureux courant de H^2S . On n'emploie ainsi de lessive de potasse que la quantité nécessaire pour précipiter 80 à 85 p. 100 du sulfate à l'état de MnS ; celui-ci se précipite coloré en rouge vif ; si les opérations ont été mal conduites, le sulfure est rouge-gris. On interrompt le courant de H^2S , et l'on chauffe au bain-marie à 80° en agitant jusqu'à ce que l'odeur de H^2S ait disparu. On peut faire passer à la surface de la solution un courant d'hydrogène.

La solution limpide qui surnage le précipité ne doit donner aucune réaction avec l'iode.

On complète alors le volume de 1 litre; on peut conserver cette solution sans altération pendant plusieurs mois.

E. S.

Séparation de l'étain et du tungstène par électrolyse. — M. W. D. TREADWELL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 402, d'après *Zeits. f. Elektroch.*, 1913, p. 381) — Les méthodes gravimétriques de séparation de l'étain d'avec le tungstène sont très compliquées; l'électrolyse est plus rapide. En présence de solutions de sulfure d'ammonium, on obtient, avec une cathode en toile rotative, de bonnes précipitations d'étain; il faut toutefois calciner d'abord fortement la cathode de platine pour réagglomérer les parties de la surface devenues brutes ou mousseuses. Le meilleur électrolyte est le sulfure de sodium; il donne, avec électrodes au repos, des dépôts de couleur gris clair bien adhérents. On opère à 50-60° avec des cathodes en toile de Winkler à une intensité de 1,7-0,5 amp. L'étain se précipite exempt de tungstène, mais il contient toujours de petites quantités de sulfure; il ne faut pas qu'il y ait de molybdène. Pour précipiter 0gr.1 d'étain, il faut environ 1 heure avec l'électrode rotative et 4 heures avec l'électrode au repos.

E. S.

Dosage du brome en présence du chlore. — MM. A. GOOCH et P. L. BLUMENTHAL (*Amer. Journ. Science*, 1913, p. 54; d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1913, p. 140). — On peut doser le brome en présence du chlore par oxydation à l'aide de l'acide sélénique.

Le sel haloïde, dissous dans 30 cc. d'eau, est chauffé dans un courant lent d'acide carbonique avec 5 cc. d'une solution à 40 p. 100 d'acide sélénique ou un mélange de 1gr.8 de séléniat de sodium et 3 cc. de SO_2H^2 (à 1 : 1) dilué avec 20 cc. d'eau, le mélange étant ajouté à l'aide d'un entonnoir à robinet.

Les vapeurs qui se dégagent passent à travers un deuxième flacon, contenant 2 cc. 5 de solution d'acide sélénique et 10 à 15 cc. d'eau, le flacon étant chauffé au bain d'huile à 115-120°, puis dans un récipient placé dans l'eau froide et contenant 3 à 4 gr. d'iodure de potassium dissous dans 200 à 250 cc. d'eau légèrement acidulé.

Le vase à réaction est porté à une douce ébullition jusqu'à réduction du volume à 10 à 15 cc.; on laisse refroidir l'ensemble des vases dans un courant lent d'acide carbonique, puis l'iode libéré est titré. Dans ces conditions, si l'on opère avec l'acide sélénique, un dosage peut être fait avec 0gr.25 de bromure de potassium contenant 0gr.15 de chlorure de sodium, et, lorsqu'on

opère avec le séléniate de sodium et SO^4H^2 , on peut doser 0gr.10 gr. de bromure avec 0gr.05 de chlorure. L'opération dure 40 à 50 minutes.

P. T.

Dosage de la chaux en présence de la chaux hydratée. — G. WEISSENBURGER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 649, d'après *Österr. Chem. Zeit.*, 1913, p. 192): — Le calcul de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde dans la chaux éteinte sèche d'après les dosages analytiques de la chaux totale, de CO^2 et H^2O n'est pas exact, même si l'on tient compte de la magnésie. L'hydroxyde retient toujours, même en présence de l'oxyde, un peu plus d'eau que celle qui correspond à sa formule. Le procédé indiqué par l'auteur repose sur la pesée directe de l'eau absorbée après saturation complète de l'oxyde. La substance est d'abord séchée pendant 30 minutes à 120° dans un courant d'air absolument sec et privé de CO^2 , et l'on pèse. On remplit la nacelle d'eau, puis on en chasse la plus grande partie à l'abri de CO^2 dans une seconde étuve à 110° ; on sèche de nouveau dans la première étuve comme précédemment pendant 30 minutes à 120° . L'augmentation de poids correspond au poids de l'eau qui a été combinée par l'oxyde de calcium libre.

E. S.

Dosage du chlore dans les pâtes de chiffons. — M. A. E. PARKES (*Chemical News*, 1913, p. 177). — La méthode gravimétrique appliquée à l'extrait aqueux donne lieu à des erreurs dues à la précipitation de substances étrangères avec le chlorure d'argent; d'autre part, le dosage volumétrique n'est applicable qu'aux solutions incolores, ce qui est rare, car beaucoup de pâtes de chiffons contiennent des teintures solubles. On a constaté que le meilleur procédé consiste à évaporer à siccité l'extrait aqueux, à chauffer pour détruire les matières organiques et à titrer le chlore par une solution de nitrate d'argent.

Mode opératoire. — Peser dans un bécher 50 gr. de l'échantillon bien mélangé; ajouter environ 500 gr. d'eau distillée et laisser digérer pendant 3 ou 4 heures à la température ambiante; jeter sur un Büchner garni d'une fine toile métallique; essorer à la trompe, en malaxant la pâte de chiffons avec les doigts, et laver à plusieurs reprises sur l'entonnoir avec 100 cc. d'eau distillée jusqu'à un volume total de 1.000 cc., puis filtrer sur papier pour enlever tous les flocons; faire des prises de 100 cc. dans des capsules de porcelaine et évaporer à siccité. L'extrait sec est chauffé juste assez pour carboniser la matière organique; après refroidissement, on ajoute un peu d'eau et quelques gouttes d'une solution de chromate de potassium, puis on titre le chlore par une solution de nitrate d'argent de même concentration que celle qu'on emploie pour l'analyse des eaux et dont chaque cc. = 0,001

de Cl. La solution n'a pas besoin d'être filtrée, car les matières charbonneuses ne gênent pas la fin du titrage.

On peut ajouter une très petite quantité de chaux pure à l'extrait aqueux avant l'évaporation, afin d'éviter toute perte de chlore à l'évaporation et à l'incinération, mais cela n'est pas indispensable si l'on ne pousse pas trop loin la calcination.

Cette méthode donne des résultats exacts, car, lorsqu'on a ajouté des quantités connues de chlorure de sodium, celles-ci ont été retrouvées exactement, et les essais en double faits dans ces conditions ont été très concordants.

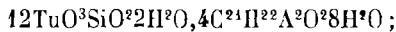
Dans le cas de pâte faite avec des chiffons non lavés ou avec de vieux habits, il est utile d'ajouter à la première eau de lavage un antiseptique convenable, de l'acide phénique par exemple.

H. C.

Dosage des alcaloïdes dans la noix vomique et ses préparations. — M. AZADIAN (*Journal suisse de pharmacie*

du 13 décembre 1913). — L'auteur se propose de doser les alcaloïdes dans la noix vomique et ses préparations à l'aide de l'acide silico-tungstique, qui donne, dans les solutions froides, avec les alcaloïdes, des précipités insolubles à froid, peu solubles dans l'eau bouillante, résistant même à l'action des acides minéraux et organiques, et laissant, après calcination, un résidu fixe, de couleur jaune-serin ou légèrement verdâtre formé d'acides silicique et tungstique $12\text{TuO}^3\text{SiO}^2$.

Le silicotungstate de strychnine est



il est de couleur chamois.

Voici comment M. Azadian conseille d'opérer : s'il s'agit de la poudre de noix vomique, on en prend 10 gr., qu'on met dans un tube extracteur de Seiler, avec un mélange de 25 gr. de chloroforme et 50 gr. d'éther ; on ajoute 5 gr. d'ammoniaque ; après macération pendant 2 ou 3 heures et agitation, on renouvelle le même traitement, jusqu'à ce que la solution n'indique plus de traces d'alcaloïdes ; on filtre les liqueurs et on les réunit ; on en évapore une partie au bain-marie ; on traite le restant dans une boule à décantation par un mélange formé de 1 cc. d' AzO^3H dilué et de 20 cc. d'eau ; on agite fortement ; on décante la liqueur acide inférieure ; on renouvelle le lavage de la liqueur éthero-chloroformique plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'il ne reste plus trace d'acidité ; on réunit les liqueurs ; on chauffe légèrement pour volatiliser l'éther et le chloroforme dissous dans les liqueurs ; après refroidissement, on ajoute 10 cc. d'une solution d'acide silicotungstique à 5p. 100 et 10 cc. d' AzO^3H à 10p. 100 ; on chauffe jusqu'à ébullition ; après refroidissement,

on recueille le précipité de silicotungstate de strychnine et de brucine ; on s'assure que la liqueur ne précipite plus par l'acide silicotungstique ; on lave le précipité à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide au tournesol, et on le sèche ; on le calcine dans un creuset préalablement taré, et l'on pèse le résidu d'acide silicotungstique ; on multiplie le poids par le coefficient 0,4980, et l'on a le poids des alcaloïdes contenus dans la prise d'essai.

BIBLIOGRAPHIE

Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, par le Dr ARTHUR STÄHLER, privat-docent de l'Université de Berlin, avec la collaboration d'un grand nombre de spécialistes universitaires et industriels. — Tome III, premier volume. Partie générale : *Les déterminations physico-chimiques*. — Un volume de 692 pages. (Veit et Cie, éditeurs, à Leipzig). Prix broché : 22 marks, relié 25 marks. — Nous avons, en présentant le tome 1^{er} du *Manuel des méthodes de travail en chimie minérale* du Dr A. Stähler, exposé le plan général de cet important ouvrage. Rappelons rapidement qu'il a pour but de mettre à la disposition des chimistes de recherches et de l'industrie les indications nécessaires pour fixer leur choix sur l'appareil ou la méthode applicable aux divers problèmes qu'ils ont à résoudre.

Le tome III, dont le premier volume vient de paraître, traite de la question si spéciale et de si grande actualité des *déterminations physico-chimiques*. Il est superflu d'insister sur l'intérêt qu'il y a pour les chimistes à pouvoir être rapidement renseignés sur un sujet aussi particulier. La place importante prise par la *Physico-chimie*, aussi bien dans les études scientifiques que dans les recherches industrielles, justifie le développement donné à l'exposé des méthodes spéciales qu'elle exige.

Disons de suite que l'unité de direction que nous avons admirée dans le premier volume se retrouve ici, avec une collaboration particulièrement bien choisie.

Nous citerons, parmi les chapitres les plus importants : déterminations de poids, de volume et de densité (Felgentraeger) ; détermination de la densité et du poids moléculaire des gaz et des vapeurs (Encken et Guye) ; détermination du poids moléculaire des corps dissous (Sieverts). De la pression osmotique (Encken), des grandeurs critiques (Klemensiewicz) ; détermination de la compressibilité (Heuse et Richards) ; détermination de la tension superficielle, de la dilatation thermique, de la température de fusion.

Signalons d'une façon spéciale la partie traitant de la métallographie, par Gørens et Ruer ; une partie théorique est consacrée à l'exposé des théories récentes sur les équilibres hétérogènes et les systèmes simples, binaires et ternaires dans les alliages ; cet exposé est la préparation nécessaire à la partie pratique, dans laquelle les appareils et méthodes d'études des métaux sont décrits avec tous les détails nécessaires à une utilisation immédiate.

Viennent ensuite les déterminations des températures d'ébullition et de sublimation, de solubilité et de sorption (adsorption et absorption), de la solubilité des gaz dans les liquides, de la viscosité, de la diffusion, de la conductibilité calorique, et enfin les chapitres intéressants sur la calorimétrie, la chaleur spécifique et la mesure des phénomènes calorifiques (chaleur de vaporisation, de fusion, de dissolution, etc.).

On voit par cette trop brève analyse, la richesse des matériaux d'études condensés dans l'ouvrage de Stähler; on peut dire, sans aucune exagération, qu'il est indispensable aux chimistes qui désirent diriger leurs études ou leurs recherches dans la voie déjà si féconde des théories modernes de la *Physico-chimie*.

Le nouveau fascicule confirme donc l'appréciation que nous avons formulée lors de l'apparition du tome Ier et nous fait exprimer le désir de voir paraître bientôt la suite de cet important ouvrage.

Son homogénéité, si bien sauvegardée jusqu'ici, ne peut que gagner à une prompt publication.

E. S.

Guide du consommateur, par A. Nuss, inspecteur divisionnaire principal de la répression des fraudes, 1 vol. de 102 pages. (G. Crès, 116, boulevard Saint-Germain, Paris). Prix : 4 fr. 50. — On a publié un grand nombre d'ouvrages sur la répression des fraudes, mais aucun d'eux ne donne, comme le petit volume de M. Nuss, des renseignements pratiques et facilement compréhensibles.

Il y a, en effet, une grande quantité de lois, décrets, règlements, concernant la répression des fraudes. Non seulement le consommateur les ignore, mais, même ce qui est plus grave, car il peut en être victime, le commerçant les ignore aussi, ou, s'il cherche à les connaître, il se perd souvent dans la complexité des textes.

M. Nuss, que ses fonctions ont admirablement préparé à ce travail, indique la manière dont doivent être indiqués les différents produits alimentaires. Il conseille au consommateur de n'acheter que des produits portant une dénomination précise et non ambiguë. De cette manière, il sait exactement ce qu'il achète. Quant au commerçant, il ne lui est pas moins utile de savoir comment il doit étiqueter les produits qu'il met en vente. M. Nuss donne en une série d'exemples les étiquettes types qui doivent recouvrir les produits définis par les règlements.

Le texte est d'une grande clarté et nous sommes convaincu que ce petit volume, de format si modeste, rendra de grands services aussi bien aux vendeurs qu'aux acheteurs de produits alimentaires.

X. R.

Agenda Lumière-Joula pour 1914. — Un vol. de 308 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr.

Problemas de Química practica, par RAFAEL LUNA NOGUE-RAS, professeur de chimie générale à l'Université de Valladolid. 1 vol. de 158 pages.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Prix de la Société industrielle d'Amiens. — Dans son assemblée générale du 30 décembre 1913, la Société industrielle d'Amiens a mis au concours un certain nombre de questions pour lesquelles seront attribués des prix se composant de sommes d'argent, de médailles d'or et de médailles d'argent.

Nous signalerons ici les questions qui ont plus particulièrement trait à la chimie.

Une médaille d'or pour un procédé pratique et peu coûteux pour atténuer la poussière des routes.

Une médaille d'or pour la découverte et la mise en pratique d'un nouveau procédé d'éclairage particulier et industriel présentant un progrès notable sur les procédés connus.

Une médaille d'or pour un appareil ou un procédé destiné à prévenir les effets nuisibles des matières contenues normalement dans les eaux d'alimentation des générateurs.

Une médaille d'or pour un bon calorifuge efficace, durable, peu coûteux, pour conduites de vapeur surchauffée à 300 degrés et au delà.

Une médaille d'or pour un générateur mécanique, chimique ou thermique d'électricité remplissant les meilleures conditions de rendement et d'économie.

Une médaille d'or pour une lampe électrique à incandescence réalisant des progrès sensibles et pouvant être fabriquée pour toutes les tensions jusqu'à 250 volts.

Une médaille d'or à l'auteur de travaux récents : 1^o marquant un progrès dans l'emploi des engrais industriels en agriculture et en horticulture ; 2^o indiquant un perfectionnement dans les différents emplois du sucre pour l'alimentation des bestiaux.

Une médaille d'or pour une amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie. Traitement à l'eau oxygénée ou par l'électricité.

Une médaille d'argent au meilleur mémoire sur des procédés d'analyse pratique visant les substances alimentaires.

Une médaille d'or pour un moyen d'augmenter la solidité des matières colorantes artificielles dans la teinture des tissus produits par les industries locales.

Une médaille d'or pour un mode de teinture ou un apprêt réalisant une amélioration sérieuse sur les procédés actuellement en usage.

Une médaille d'or à un mémoire contenant les procédés élémentaires de chimie analytique des divers produits utilisés en teinture ou en impression.

Une médaille d'or pour une amélioration, au point de vue hygiénique, des eaux destinées à l'alimentation.

Une médaille d'or pour un procédé d'épuration des eaux résiduaires provenant des différentes industries locales.

Une médaille d'argent pour un produit teignant directement sur velours de coton en noir solide à reflet bleuté et ne déchargeant pas au frottement.

Une médaille d'or pour un procédé pratique de mercerisage sur fils tissés de coton ou mélangés, plus spécialement pour velours de coton.

Une médaille d'or au meilleur mémoire sur l'utilisation de la levure de bière.

Les étrangers sont admis à concourir, mais les mémoires doivent être rédigés en français.

Les mémoires ne doivent pas être signés ; ils porteront une épigraphe qui sera reproduite sur un pli cacheté contenant les nom, prénoms et adresse de l'auteur.

Les manuscrits, brochures et mémoires avec plans seront acquis à la Société, qui se réserve le droit de les publier en totalité ou en partie, mais les auteurs pourront en prendre copie.

Les manuscrits doivent être adressés franco au président de la Société industrielle, 29, rue de Noyon, à Amiens, avant le 1^{er} juillet 1914.

Distinction honorifique. A l'occasion du banquet annuel du Syndicat des chimistes, qui a eu lieu le 17 mars, M. le ministre de l'Agriculture a décerné le ruban de *Chevalier du Mérite agricole* à M. Mollieux, membre du Syndicat.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

ON ACHÈTERAIT matériel de laboratoire d'occasion. Faire offres à M. Guillard, 108, Cours Vitton, Lyon.

ON DEMANDE A ACHETER d'occasion : Balance, four à moufle, étuve. Adresser offres à R. E., chimiste, 13 A, rue Brémontier, à Rouen.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Réaction spécifique de l'alcool éthylique; manière de l'identifier en présence de l'aldéhyde, de l'acétone, de l'alcool méthylique, etc.

PAR M. A. TONINELLI.

Laboratoire chimique des douanes de Gênes.

Pour la caractérisation de l'alcool éthylique, de nombreuses réactions sont indiquées, mais elles dérivent presque toutes de celles des autres solvants ou impuretés qui l'accompagnent et desquelles il est difficile de le séparer; ainsi, la réaction de Rimini est celle de l'aldéhyde éthylique, celle de Lieben, de l'acétone, etc. La réaction que je propose a l'avantage de n'être nullement influencée par de tels éléments étrangers, et, lorsqu'elle est exécutée suivant les prescriptions indiquées, elle est absolument caractéristique de l'alcool éthylique.

Réactifs. — On prépare les trois solutions suivantes :

A. 1 gr.5 de dinitrotoluol pur cristallisé (1, 2, 4, point de fusion = 70°5) est dissous dans 200 cc. d'un mélange de 1 partie de sulfure de carbone et 2 parties d'éther sulfurique.

B. 12 gr. d'iode sont dissous dans 100 cc. d'éther sulfurique.

C. 40 gr. de potasse caustique sont dissous dans 100 cc. d'eau.

Lorsque, au moyen du procédé que je décrirai plus loin, on a obtenu de l'échantillon à essayer un distillatum exempt de substances nuisibles à la réaction, voici comment on procède à l'essai, en ayant soin d'observer soigneusement les quantités que je prescris.

Dans un tube gradué de 10 cc. bouché à l'émeri, on introduit 2 cc. du liquide à essayer, puis 2 cc. de la solution d'iode; on agite, et l'on attend pendant deux minutes; on introduit 4 cc. de la solution potassique, et l'on agite jusqu'à décoloration complète du liquide; on ajoute enfin 2 cc. du réactif de dinitrotoluol, et l'on agite fortement; on pose le tube gradué sur une feuille de carton blanc, non exposée à la lumière artificielle, en observant attentivement la couche supérieure du liquide.

Si le liquide contient un pourcentage suffisant d'alcool éthylique, on voit la couche supérieure prendre une coloration jaune-orangé, puis pâlir, pour se colorer rapidement ensuite et offrir une belle gamme chromatique se terminant par un rouge-grenat intense. Pour de minimes quantités d'alcool éthylique, la réaction

MAI 1914.

est de moins en moins accusée, et, pour une teneur en alcool de 3p.100, on a une légère coloration rosée (ou jaune-rosé, quand il y a beaucoup d'acétone) après 12 minutes et après agitations fréquentes. Une telle sensibilité ne doit pas sembler faible, quand on pense qu'on opère sur le distillatum recueilli vers 78°.

L'alcool méthylique et l'acétone pure ne donnent pas cette réaction et ne la gênent en aucune manière.

L'eau et l'aldéhyde ne diminuent la sensibilité que lorsque ces liquides sont présents en très grande proportion.

Quelques alcools supérieurs se comportent comme l'alcool éthylique. Il est donc nécessaire d'éliminer ces causes d'erreur, ce qui s'obtient parfaitement en opérant de la manière suivante :

On prélève 25 à 100 cc. de l'échantillon à essayer suivant le contenu présumé en alcool éthylique ; on les introduit dans un entonnoir à séparation, et on les traite par un volume double de solution aqueuse d'alun à 5p.100, en agitant à plusieurs reprises.

Si l'on soupçonne que l'échantillon contient des alcools supérieurs, il est bon d'ajouter un peu de benzol ou d'éther de pétrole, après quoi le liquide se divise nettement en deux couches ; on soutire dans un petit ballon la couche aqueuse, qui contient presque tout l'alcool éthylique présent ; on distille, en employant une bonne colonne à rectifier, afin d'éliminer l'eau et les produits à point d'ébullition supérieur qui auraient éventuellement pu se trouver dissous. Je me sers dans ce but de l'appareil à distillation fractionnée de Marino. On recueille les produits distillés de 60 à 80° en portions d'un peu plus de 2 cc., et, sur chaque portion, on essaie les réactions de l'alcool éthylique.

En opérant ainsi, on élimine les substances nuisibles, et il ne reste plus que les alcools éthylique et méthylique, l'acétone et de petites quantités d'aldéhyde, lesquelles, comme je l'ai déjà dit, ne nuisent aucunement à la réaction.

Si l'échantillon contient si peu de produits solubles qu'on n'obtienne qu'une quantité insuffisante de liquide pour l'essai, on laisse refroidir l'appareil, et l'on y remet le distillatum avec 3 cc. d'acétone pure ; on distille de nouveau, de manière à obtenir une quantité de distillatum suffisante pour obtenir de bons résultats.

Sur une méthode permettant le dosage de quantités extrêmement petites de bore dans les matières organiques,

Par MM. GABRIEL BERTRAND et H. AGULBON.

Nous avons démontré la présence constante du bore chez les animaux. Nos expériences, étendues aux organes divers et aux

espèces les plus variées, ont complété les résultats acquis antérieurement sur la présence du bore dans les végétaux et classé ce métalloïde parmi ceux qui entrent dans la composition normale de la matière vivante (1).

Afin de pouvoir continuer l'étude biologique du bore, il était nécessaire de posséder une méthode suffisamment précise de dosage de cet élément. Or, les proportions de bore, déjà faibles chez les végétaux, sont si petites chez les animaux qu'elles défilent toutes les méthodes actuellement connues. Nous avons réussi à établir une méthode de dosage susceptible de fournir des résultats satisfaisants en utilisant la réaction de l'acide borique sur les matières colorantes du curcuma, réaction que nous sommes parvenus à rendre très sensible (2).

Cette méthode est basée sur les longueurs différentes de coloration que prennent des bandelettes de papier de curcuma lorsque, dans des conditions données, elles sont plongées dans des solutions boriquées additionnées d'acide chlorhydrique, le reste de ces bandelettes évaporant à l'air les solutions qui y montent par capillarité. Pour des poids de bore allant du demi-millième au dixième de milligramme, les longueurs colorées sont suffisamment proportionnelles pour qu'on puisse faire de bonnes mesures comparatives avec des solutions titrées.

Voici comment on procède : on prend un échantillon de 10 à 20 gr. de substance sèche, s'il s'agit d'une matière d'origine animale ; on ne prend que de 0 gr.05 à 2 gr., si la matière analysée est d'origine végétale ; on additionne l'échantillon, s'il y a lieu (3), d'un peu de solution de soude pure (4) ; on le dessèche, on le calcine au rouge sombre dans une capsule de platine. Il n'est pas indispensable de pousser la calcination jusqu'à disparition de toute trace de charbon.

Les cendres sont triturées dans la capsule avec 5 à 10 cc. d'acide phosphorique préparé à partir de l'anhydride, et transvasées dans un ballon de 200 à 250 cc. ; on rince la capsule avec 20 cc. d'alcool méthylique exempt de bore, qu'on introduit dans le ballon ; on agite et l'on distille au bain-marie, tant qu'il passe de l'alcool. Celui-ci est reçu directement dans une capsule de platine contenant 5 gouttes de soude normale du sodium ; on ajoute

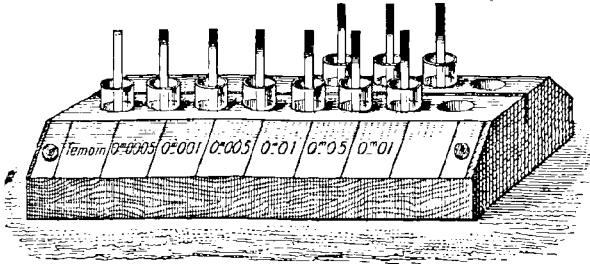
(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 60.

(2) *Ibid.*, 1910, p. 89.

(3) De manière à neutraliser l'acidité naturelle de l'échantillon (suc gastrique, fruits acides, etc.) ou à assurer l'alcalinité de ses cendres (jaune d'œuf, graines d'avoine, etc.).

(4) Nous avons décrit précédemment le mode de préparation des réactifs (voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 45).

dans le ballon 10 cc. d'alcool méthylique; on procède à une nouvelle distillation, de manière à entraîner les dernières traces de borate de méthyle; on chauffe la capsule au bain-marie, et l'on évapore à siccité; le résidu renferme tout le bore à l'état de borate de sodium avec un excès de soude; après refroidissement, on ajoute 4 gouttes d'acide chlorhydrique pur décanormal, 0 cc. 5 d'eau, et l'on fait passer la solution dans l'une des petites éprouvettes jaugées de l'appareil figuré ci-dessous; on lave la capsule



en deux fois avec une quantité d'eau suffisante pour compléter le volume de 1 cc. 5 marqué par le trait de jauge; on place dans l'éprouvette, où le liquide la maintient contre la paroi interne par capillarité, une bandelette de papier de curcuma de 45 millimètres de longueur sur 3 millimètres de largeur, qu'on dispose de telle sorte qu'elle dépasse de 15 millimètres. Cette opération est rendue facile en traçant d'avance un trait de crayon sur la bandelette de papier.

Le papier de curcuma est préparé en plongeant une feuille de papier Berzélius dans une cuvette à photographie contenant une teinture obtenue en faisant bouillir pendant 5 à 10 minutes 100 cc. d'alcool à 95° avec 1 gr. à 1 gr. 5 de racine de curcuma pulvérisée; on filtre; on retire la feuille; on l'essore légèrement entre des doubles de papier à filtrer, et on la fait sécher à l'obscurité. Suivant la richesse de la racine en matières colorantes, le papier est plus ou moins jaune, mais, dans les limites où nous opérons et avec notre technique, cela n'a aucune importance sur le dosage.

Nous avons fait des expériences avec une solution alcoolique de curcumine cristallisée, espérant arriver à des résultats plus rigoureux qu'avec la teinture brute, mais nous avons reconnu qu'il n'en était rien. La curcumine n'est pas la seule matière colorante contenue dans la racine de curcuma qui donne la réaction de l'acide borique; la matière colorante résineuse et insoluble dans le benzène qui accompagne la curcumine et qui est même beaucoup

plus abondante que celle-ci donne la réaction avec une intensité égale. Comme la curcumine cristallisée est très difficile à préparer et qu'elle adhère plutôt moins au papier ; il n'y a aucun avantage sérieux à la substituer à l'ensemble des matières colorantes contenues dans la racine de curcuma.

En même temps que l'éprouvette destinée à l'analyse de l'échantillon, on prépare une série d'éprouvettes types contenant des quantités connues et croissantes de bore. Pour cela, on fait trois solutions d'acide borique pur, séché à froid dans le vide sur l'acide sulfurique. La première solution (n° 1) renferme 0 gr. 563 d'acide borique par litre, soit 0 milligr. 4 de bore par cc.; la deuxième et la troisième (n° 2 et n° 3) renferment respectivement 10 et 100 fois moins d'acide borique que la première.

On dispose sept éprouvettes types dans le support ; dans chacune, on introduit 5 gouttes de soude et 4 gouttes d'HCl ; dans la première, on complète le volume de 1 cc. 5 avec de l'eau ; dans les autres, on ajoute successivement, soit 0 cc. 5, soit 1 cc. de l'une des solutions titrées, et l'on complète partout au trait de jauge avec l'eau pure. Enfin, après avoir disposé les bandelettes de papier au curcuma, on place l'appareil garni dans une étuve à 30 ou 35°. A la température ordinaire, le dosage se fait aussi bien, mais plus lentement. Il apparaît, à l'extrémité aérienne des bandelettes, une coloration rouge-orangé très vive, d'autant plus étendue qu'il y a plus de bore dans les éprouvettes. Ainsi, dans une expérience, après 3 heures d'étuve à 35°, on a observé :

Quantités de bore	Volume de solution boriquée	Longueur de la coloration rouge	Observations
0 milligr. 4	1 cc. sol. n° 1	8 millim. environ	} Virant au bleu par l'ammoniaque
0 milligr. 05	0 cc. 5 sol. n° 1	7 millim. —	
0 milligr. 01	1 cc. sol. n° 2	5 millim. —	
0 milligr. 005	0 cc. 5 sol. n° 2	3 millim. —	
0 milligr. 001	1 cc. sol. n° 3	2 millim. —	
0 milligr. 0005	0 cc. 5 sol. n° 3	1,5 millim. —	
0 milligr. 0000	eau pure	brun sur 0 millim. 5	} Ne virant pas au bleu

En comparant la longueur colorée produite par l'échantillon analysé avec la longueur colorée des types, on arrive très aisément à connaître la quantité de bore contenue dans l'échantillon. A l'étuve à 35°, la comparaison devient déjà possible après 1 ou 2 heures, mais le résultat est plus net si l'on attend davantage. A la température ordinaire, il faut attendre 10 à 24 heures avant de faire les comparaisons.

La méthode colorimétrique que nous venons de décrire ne saurait fournir un degré d'approximation aussi grand que celui de la méthode volumétrique dont nous avons donné antérieurement la description. Par contre, elle permet d'effectuer le dosage du bore dans les cas où la quantité de ce métalloïde est si faible qu'elle échapperait à toute autre méthode de détermination. C'est grâce à elle, par exemple, que nous avons pu connaître la proportion de bore qui existe dans le lait, dans les œufs et, d'une manière générale, dans les organes des animaux.

Substitution de la diphénylbenzidine à la diphénylamine dans la recherche des oxydants (1),

PAR MM. MARQUEYROL ET MURAOER.

La coloration bleue que donne la diphénylamine avec les oxydants a été signalée dès 1872 par Merz et Weith. Bien que cette réaction soit très employée dans les laboratoires, on ne connaissait pas jusqu'ici la nature de la matière colorante formée.

Pour fixer la nature de ce composé, qui est très instable, nous l'avons réduit par l'acide sulfureux ; nous avons obtenu ainsi de la diphénylbenzidine avec un excellent rendement. L'acide sulfureux étant un réducteur très faible, ne réduisant, en dehors des azoïques, que les quinones, le colorant bleu est donc un sel quinonique de la diphénylbenzidine. Pour les raisons que nous exposons plus loin, la diphénylbenzidine est un réactif des oxydants beaucoup plus sensible que la diphénylamine ; aussi son emploi en analyse peut-il présenter de l'intérêt. Nous plaçant exclusivement au point de vue analytique, nous décrirons d'abord le procédé de préparation auquel nous nous sommes arrêtés, puis nous indiquerons le mode d'emploi et les raisons de la grande sensibilité du nouveau réactif.

Préparation de la diphénylbenzidine. — On fait un mélange de 50 cc. d'acide sulfurique à 66° Baumé et de 150 cc. d'eau, dans lequel on verse, après refroidissement, une solution de 8 gr. de diphénylamine dans 20 cc. d'acide acétique ; on introduit, en agitant, une solution de 4 gr.7 de bichromate de soude dans 200 cc. d'eau et 29 cc. d'acide sulfurique au 1/4. (Cette quantité de bichromate est celle nécessaire pour transformer complète-

(1) Nous ne donnons ici qu'un court résumé de ce travail, qui a été publié en entier dans le *Bulletin de la Société chimique* (1914, p. 186).

Dans le n° du 8 novembre 1913 des *Berichte*, M. Wisland a publié une note dans laquelle il est arrivé, en partie, aux mêmes conclusions que nous.

ment la diphénylamine en quinone de la diphénylbenzidine). La température s'élève rapidement (de 13° à 27° dans nos essais) ; on continue à agiter pendant 5 minutes ; on verse le liquide dans un ballon de deux litres contenant 100 cc. de bisulfite de soude à 27° B^e et 400 cc. d'eau ; il se forme un précipité vert foncé ; on chauffe au bain-marie jusqu'au moment où le précipité devient brun clair (vers 60-70°) ; on laisse refroidir ; on filtre ; on lave à l'eau, puis à l'alcool, afin d'éliminer les traces de diphénylamine qui ont pu échapper à l'oxydation ; le produit séché est repris par le toluène à l'ébullition ; on filtre à chaud ; par refroidissement, la diphénylbenzidine cristallise.

Le rendement par ce procédé atteint 60p.100 de la théorie.

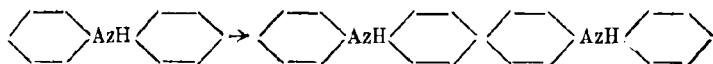
Nous avons constaté que, si l'on effectue l'oxydation en milieu sulfurique très concentré, on n'obtient plus que des traces de diphénylbenzidine, une grande partie de la diphénylamine échappant à l'oxydation. Ce phénomène, qui est dû à ce que l'acide sulfurique bloque le groupe AzH et le protège contre l'oxydation, explique pourquoi la diphénylamine perd toute sensibilité aux oxydants si on la dissout dans l'acide sulfurique très concentré.

Mode d'emploi de la diphénylbenzidine. — La diphénylbenzidine s'emploie soit en solution sulfurique, soit, ce qui est préférable, en solution acéto-sulfurique.

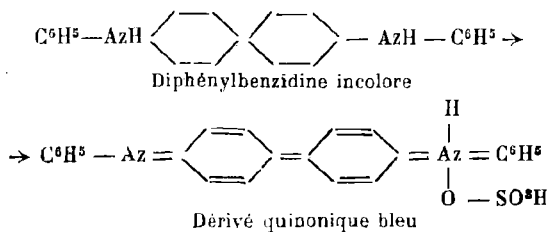
Le sulfate de diphénylbenzidine est, en effet, soluble dans l'acide acétique.

On ne doit pas employer un excès d'acide sulfurique, qui précipite la diphénylbenzidine, sans doute à l'état de bisulfate.

Sensibilité de la diphénylbenzidine. — Théoriquement on peut déjà prévoir que la diphénylbenzidine doit être plus sensible que la diphénylamine. Le premier effet d'un oxydant consiste, en effet, à transformer la diphénylamine en diphénylbenzidine, corps incolore



et cette diphénylbenzidine doit ensuite être oxydée pour que la coloration bleue apparaisse



Il en résulte que, si le corps oxydant n'existe qu'à l'état de traces et si l'on emploie un excès de diphénylamine, la coloration ne se produit pas, l'oxydation n'allant pas plus loin que la diphénylbenzidine.

Si l'on utilise la diphénylbenzidine, il n'en est plus de même, tout l'oxydant étant employé à transformer le réactif en dérivé quinonique bleu, et la réaction étant ainsi rendue beaucoup plus sensible.

Pour la recherche ou pour le dosage de très faibles quantités d'un oxydant, de nitrites, par exemple, la substitution à la diphénylamine de la diphénylbenzidine, dont la préparation est devenue facile, nous semble donc tout indiquée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

La diméthylamidobenzaldéhyde, réactif des pigments biliaires dans l'urine. — M. TRAVAILLÉ (*Archives médicales d'Angers* du 29 mars 1914). — Le réactif employé par M. Travaillé a la composition suivante :

Diméthylamidobenzaldéhyde	2 gr.
Acide chlorhydrique	50 —
Eau distillée	50 —

La diméthylamidobenzaldéhyde est un corps qui cristallise en paillettes jaunes et qui répond à la formule $C^6H^4.CO.H.Az(CH^3)_2$.

M. Travaillé introduit dans un verre à expérience 10 cc. de l'urine à essayer ; à l'aide d'une pipette, il verse au fond du verre 4 cc. du réactif ci-dessus ; presque instantanément, il se produit, si l'urine contient des pigments biliaires, un anneau vert à la zone de séparation des deux couches de liquide, et la coloration gagne rapidement la couche inférieure. Au bout de quelques minutes, on se trouve en présence de deux couches superposées et différemment colorées : la couche inférieure présente une couleur verte, tandis que la couche supérieure possède la teinte acajou propre aux urines icériques.

Ce réactif donne des résultats qui concordent avec les réactions de Gmêlin et de Grimbert.

Réaction de Ruhemann pour la recherche des peptides et des acides α aminés. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1914). — M. Ruhemann, professeur à l'Université de Cambridge, a décrit, en 1910 (1), une réaction colorée des albuminoïdes et des produits

(1) *Transactions of the chemical Society*, 1910, p. 2025.

de leur dégradation (polypeptides et acides α -aminés), réaction qui consiste à faire agir, sur une solution du corps à caractériser, une solution au centième d'*hydrate de tricéthohydrindine*, substance dénommée dans le commerce sous le nom de *ninhydrine*. On obtient une coloration bleu-violet, qui est encore appréciable lorsque le produit à caractériser est très dilué ; c'est cette réaction qui a permis à Abderhalden de faire le diagnostic de la grossesse.

Voici le mode opératoire : à 10 cc. de la solution du peptide ou de l'acide-amino, on ajoute 0gr.20 d'une solution aqueuse au centième de ninhydrine ; on fait bouillir pendant une minute, et la coloration bleu-violet apparaît. A cette teinte correspond une large bande d'absorption dans la région jaune-vert du spectre.

En étudiant cette réaction, M. Denigès a constaté que, lorsqu'on agite avec du chloroforme le liquide refroidi, celui-ci se décolore, et le chloroforme prend une couleur orangé. La décoloration de la couche aqueuse est complète lorsque la teinte bleu-violet est faible ou encore lorsque la solution est additionnée de 1 à 2 gouttes d'acide acétique. La substance qui entre en solution dans le chloroforme résulte, non pas d'une décomposition de la matière colorante bleu-violet, mais de sa déshydratation ; ce qui le prouve, c'est que, si l'on évapore le chloroforme, et si l'on reprend par l'eau le résidu de l'évaporation, celui-ci se redissout, et la solution se colore en bleu-violet.

En se déshydratant, la substance bleu-violet perd ses caractères spectroscopiques : la bande d'absorption est largement déplacée dans la région vert-bleu du spectre.

Cette réaction, que signale M. Denigès et qui est complémentaire de celle de Ruhemann, peut présenter quelque utilité dans les cas où la teinte bleue de la réaction de Ruhemann est à peine perceptible ; l'agitation du liquide avec du chloroforme permet de conclure d'une façon plus certaine.

A ce sujet, M. Denigès a fait une expérience concluante : il a additionné 1/2 litre d'eau de quelques gouttes de solution bleu-violet obtenue avec du glyco-colle et de la ninhydrine ; le mélange ne présentait aucune teinte appréciable ; après acidulation à l'aide de 1/2 cc. d'acide acétique et addition de 3 cc. de chloroforme, celui-ci a pris une teinte orangé des plus nettes et a présenté le spectre d'absorption caractéristique.

Dans cette réaction, le chloroforme peut être remplacé, comme dissolvant déshydratant, par le bromure d'éthyle, le chlorure et le bromure d'éthylène, mais non par le tétrachlorure de carbone, l'oxyde d'éthyle, le benzène, l'éther, le pétrole ou le sulfure de carbone.

Dosage des oxyméthylanthraquinones libres et combinées dans la rhubarbe, le séné et le cascara.
— M. DAELS (*Bulletin de l'Académie de médecine belge*, 1913,

p. 350). — *Dosage des oxyméthylantraquinones combinées.* — On prend un poids déterminé de poudre, qu'on introduit dans un ballon à col court et à fond plat, d'une capacité de 400 cc. environ, avec 200 cc. de chloroforme; on pèse le tout et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant pendant 15 minutes environ; après refroidissement, on sépare le chloroforme par filtration, et on lave; la solution chloroformique contient en solution des oxyméthylantraquinones libres, attendu que les oxyméthylantraquinones combinées, c'est-à-dire à l'état de glucosides désignés sous le nom d'antraglucosides, sont insolubles dans le chloroforme. Cette solution chloroformique servira tout à l'heure à doser les oxyméthylantraquinones libres.

On détache à l'aide d'une pissette à chloroforme la poudre restée sur le filtre, et l'on recueille le liquide dans le ballon dont on vient de se servir; on a donc de nouveau le poids de la drogue, plus 200 cc. de chloroforme, car la petite quantité de corps dissous n'influence pas le calcul.

On ajoute dans le ballon 50 cc. environ d'une solution de SO^4H^2 à 25 p. 100, et l'on pèse le tout; on fait bouillir au bain-marie dans le ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, afin de décomposer l'antraglucoside; si, après une heure et demie d'ébullition, la poudre adhère au ballon, on arrête l'ébullition et l'on détache la poudre avec une baguette de verre, après quoi on continue l'ébullition, qui doit durer deux heures et demie.

Après refroidissement du liquide, on parfait le poids primitif avec le chloroforme; on verse le tout dans une boule à décantation; on laisse s'écouler la couche chloroformique; on en filtre 150 cc., qu'on agite dans une boule à décantation avec 50 cc. de bisulfite de soude à 10 p. 100; après séparation des 2 liquides, on filtre la plus grande partie du chloroforme sur kieselguhr; la solution chloroformique est agitée avec 100 cc. d'une solution d' HCl à 1 p. 100, et l'on prend 100 cc. du chloroforme filtré dans un ballon jaugé; ces 100 cc., qui correspondent à une quantité calculée de drogue, sont distillés dans un ballon taré. Le poids du résidu, multiplié par un facteur déterminé, donne la teneur en oxyméthylantraquinones combinées contenues dans 100 gr. de drogue sèche.

Il faut éviter, lorsqu'on distille la liqueur chloroformique, de distiller à siccité, si l'on ne veut pas altérer les anthraquinones. Lorsqu'il n'y a plus que 2 ou 3 cc. de liquide, on chasse celui-ci en soufflant au moyen d'un tube de verre, puis on sèche le résidu vers 60-70°.

Il faut encore éviter d'abandonner jusqu'au lendemain les solutions chloroformiques, les anthraquinones libérées n'étant guère solubles qu'à l'état naissant et pouvant se précipiter.

Dosage des méthylantraquinones libres. — On prend la liqueur chloroformique primitive; on l'agite dans une boule à décanta-

tion avec 50 cc. de soude caustique à 5p.100. Dans la plupart des cas, le chloroforme devient incolore ; s'il en était autrement, on répéterait cette opération jusqu'à ce que le chloroforme ne soit plus coloré en jaune ; on décante la couche chloroformique ; on agite la solution alcaline avec 30 à 40 cc de chloroforme ; on décante de nouveau ce liquide ; on dilue la couche aqueuse avec environ son volume d'eau ; on filtre ; on ramène la couche alcaline dans une boule à décantation ; on l'acidifie par HCl, et l'on agite avec du chloroforme. Deux ou trois agitations successives avec 25 cc. de chloroforme suffisent ordinairement. La solution chloroformique, qui contient maintenant la totalité des oxyméthylantraquinones libres, est filtrée sur le kieselguhr dans un ballon taré ; on distille ; on sèche et l'on jette le résidu ; on multiplie par 50 le chiffre ainsi obtenu.

Rhubarbe. — Pour doser les oxyméthylantraquinones dans la rhubarbe, on prend 2 gr. de cette dernière, pulvérisée et séchée à 60 ou 70° ; on introduit cette poudre dans un ballon comme il a été dit ci-dessus, et l'on continue l'opération suivant les indications précédentes. 100 gr. de chloroforme filtré correspondent à 1 gr. de rhubarbe.

La quantité d'oxyméthylantraquinones libres est assez faible ; suivant les sortes de rhubarbe, le chiffre oscille entre 0,10 et 0,28p.100, alors que les oxyméthylantraquinones combinées varient de 3,18 à 5,53p.100.

Séné. — On opère sur 5 gr. de séné, réduit en poudre fine et séchée à 60-70°. On poursuit l'opération suivant les indications données pour la rhubarbe ; le poids obtenu, multiplié par 40, donne la quantité d'oxyméthylantraquinones contenues dans 100 gr. de poudre de séné.

Les analyses faites sur divers échantillons de séné ont donné des chiffres variant de 1,98 à 2,12p.100 pour les oxyméthylantraquinones combinées.

Cascara sagrada. — On opère sur 2 gr. de poudre fine, séchée à 60-70°, comme pour la rhubarbe et le séné : 100 cc. de solution chloroformique correspondent à 1 gr. de poudre de cascara. Les teneurs en oxyméthylantraquinones combinées ont varié de 1,32 à 1,44p.100.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du manganèse dans les minerais, les ferromanganèses, les fontes, etc. (Méthode de Volhardt). — M. SIDNEY CROOK (*Chemical News*, 1913, p. 157). — Peser 2 gr. de l'échantillon ; les placer dans une capsule de 10 à 15 centim.

de diamètre recouverte par un verre de montre ; traiter par un acide convenable ; transformer en sulfate le produit de l'attaque au moyen de 10 cc. de SO^4H^2 concentré ; chauffer jusqu'à disparition des fumées blanches en évitant les pertes par soubresauts ; laisser refroidir ; reprendre par l'eau chaude et transvaser la solution dans un récipient d'environ 1 litre, qu'on remplit à moitié avec de l'eau bouillante ; ajouter une bouillie d'oxyde de zinc précipité et attendre que tout le fer soit déposé ; faire bouillir pendant quelques instants avec prudence ; filtrer et laver à l'eau chaude ; enlever de l'entonnoir le filtre contenant l'excès d'oxyde de zinc et l'oxyde de fer ; détacher ceux-ci à l'aide d'un jet de pissette et les faire tomber dans le récipient précédent ; redissoudre dans 5 à 10 cc. de SO^4H^2 concentré ; précipiter à nouveau avec la bouillie d'oxyde de zinc ; amener le tout à un grand volume avec de l'eau, mais sans filtrer ; laisser refroidir le mélange ; le transvaser dans une fiole jusqu'à 1 litre et compléter au trait.

La redissolution du précipité d'oxyde de fer mélangé d'oxyde de zinc est très importante, car l'auteur y a trouvé jusqu'à 2p.100 de manganèse.

On prélève avec une pipette une partie du liquide correspondant à 0gr.25 ou à 0gr.50 de l'échantillon primitif ; on le transvase dans un vase en verre d'Iéna de 1 litre 1/2 ; on amène le volume à 600 cc. environ avec de l'eau ; on porte à l'ébullition, puis on titre avec une solution de permanganate de potassium (10 gr. pour 1 litre) jusqu'à obtention d'une faible coloration rose persistant pendant plusieurs heures.

La meilleure façon d'effectuer ce titrage délicat est la suivante : on agite vigoureusement la solution bouillante en ayant soin de ne pas en perdre ; on ajoute la solution de permanganate par 2 cc. à la fois jusqu'à coloration rose persistante ; on porte à l'ébullition pendant 5 minutes la liqueur devenue limpide, en ayant soin d'agiter ; si la coloration rose persiste, on recommence sur une autre prise d'essai en s'arrêtant à 2 cc. en moins ; on fait bouillir, en agitant, pendant 5 minutes, comme précédemment, mais on continue l'addition de permanganate par quatre gouttes à la fois, en agitant fortement et faisant bouillir après chaque addition. L'auteur a pu arriver ainsi à une faible coloration rose persistant pendant 24 heures.

Vers la fin de la réaction, une filtration rendrait l'essai plus rapide en permettant de comparer la coloration obtenue à un type préparé en ajoutant à 1 litre d'eau distillée deux gouttes de solution de permanganate de potasse à 10 gr. par litre.

Après de longs essais, l'auteur est convaincu qu'une ébullition et une agitation vigoureuses sont absolument essentielles pour l'exactitude de la méthode, ces moyens étant les seuls susceptibles de mettre en liberté le manganèse mécaniquement

retenu par l'abondant précipité et de le doser avec exactitude.

Ainsi conduite, cette méthode donne des résultats très exacts et serait infiniment préférable à la méthode gravimétrique, qui n'est pas très exacte.

Un essai à blanc doit être fait avec 600 cc. d'eau, 5 cc. de SO^4H^2 concentré et une quantité de bouillie d'oxyde de zinc suffisante pour qu'après neutralisation de l'acide en solution bouillante; le fond du vase soit entièrement tapissé d'oxyde de zinc.

H. C.

Dosage du titane par titrage au bleu de méthylène.

— MM. V. B. NEUMANN et R.-K. MURPHY (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 613). — Les méthodes connues pour le dosage du titane en présence du fer, de l'alumine et de la silice ne sont ni simples, ni précises. De l'énumération des procédés étudiés nous ne retiendrons que ceux qui sont utilisés dans le mode opératoire des auteurs.

Méthodes Bornemann et Schirmeister (1). — La substance, attaquée par un flux, est dissoute dans 500 à 600 cc. d'eau; on réduit entièrement à 50° avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, puis on ajoute, à une température inférieure à 40° , en une fois et en agitant, 70 à 100 cc. d'ammoniaque concentrée dans laquelle on a dissous sept à huit fois le poids de la prise d'essai de cyanure de potassium. On fait bouillir jusqu'à ce que tout le titane soit précipité à l'état blanc et pur de $\text{Ti}(\text{OH})^4$. On refroidit; on filtre; on lave avec une solution ammoniacale de sulfite d'ammonium et de l'eau; on dissout sur le filtre, à l'aide d' HCl , le précipité encore humide.

On précipite encore une fois à l'aide de l'ammoniaque (le fer et le bleu de Berlin restent sur le filtre); l'acide titanique est calciné. Si l'on ajoute la quantité de cyanure convenable, et si l'on répète deux ou trois fois la précipitation du titane, la séparation du fer et du titane est exacte.

La méthode ne convient pas dès qu'il y a, avec le titane, de l'aluminium, du chrome ou du silicium.

Méthode Rossi (2). — On attaque le ferrotitane par l'eau régale, les scories et les minerais par le bisulfate de potassium. Le produit fondu est dissous dans SO^4H^2 (1 : 2); la solution dans l'eau régale, acidifiée par SO^4H^2 , est évaporée jusqu'à apparition de vapeurs sulfuriques; on ajoute un peu d' HCl et d'eau; on filtre, et l'on calcine la silice; celle-ci pouvant retenir de l'acide titanique, on la volatilise avec HF^1 et SO^4H^2 , et l'on pèse le résidu de TiO^2 .

Le filtratum est additionné d' AzH^3 en excès; on filtre le préci-

(1) *Métallurgie*, 1910, p. 711.

(2) *Titanium in Steel*, 1911, p. 38.

pité de $\text{Fe}(\text{OH})^3$, $\text{Al}(\text{OH})^3$ et $\text{Ti}(\text{OH})^4$; on redissout dans HCl ; on ramène à une acidité minima; on fait passer SO^2 jusqu'à saturation; on chauffe, et l'on fait bouillir pendant 5 minutes. Il se précipite quantitativement de l'acide métatitanique, qui est calciné et pesé.

Le filtratum est encore saturé de SO^2 avec précaution et porté à l'ébullition; on observe s'il se précipite encore du titane. Telle est la meilleure des méthodes gravimétriques. Il peut se précipiter un peu de fer avec le titane; cela dépend de la neutralisation préalable; on peut l'éviter avec un peu de pratique.

En ce qui concerne la calcination, il faut observer quelques précautions pour obtenir un poids constant; après combustion du filtre, il faut imprégner le résidu avec quelques gouttes d' AzO^3H et de SO^4H^2 ; la calcination doit s'effectuer à 4.200° et durer une demi-heure.

Le procédé d'extraction à l'éther de Rothe est aussi applicable à la séparation du titane et du fer.

Méthode au bleu de méthylène. — Le principe de cette méthode est dû à Knecht et Hibbert (1), qui ne sont pas parvenus, paraît-il, à la mettre au point. Les combinaisons quadrivalentes sont réduites en solution acide en combinaisons trivalentes et réoxydées par le bleu de méthylène :



Le bleu de méthylène se décolore d'abord, comme le permanganate dans le titrage du fer, et finalement persiste quand la dernière goutte nécessaire est versée. La quantité de bleu décolorée est exactement proportionnelle à celle du chlorure de titane.

Préparation de la liqueur titrée. — Le bleu de méthylène médicinal n'est pas pur; le produit Merck contient environ 83 p.100 de matière pure. La solution filtrée sur laine de verre et placée dans des verres foncés se conserve très bien. Les liqueurs d'un titre inférieur à N/160 ne donnent pas de virage net; au-dessus de la concentration N/10, la coloration empêche de faire des lectures précises à la burette. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les liqueurs contenant de 3 gr.9 à 7 gr.8 de bleu par litre (N/50 ou N/25), dont 1 cc. = 0 gr.001 ou 0 gr.002 de titane.

On ajuste sur la solution de chlorure de titane à 13 p.100 de Merck ou sur le dioxyde de titane pur. Dans les deux cas, il faut faire un dosage de titane; d'après Rossi ou Rothe pour la solution, et d'après Bornemann et Schirrmeyer pour l'oxyde. La première contient du chlorure de fer; le second SiO^2 , Fe^2O^3 et Al^2O^3 .

(1) J. Dyers et col., 1905. *J. Soc. chem. Ind.*, 1909, p. 489.

Réduction du titane. — Kœnig et Pfordten ont établi que les sels quadrivalents de titane sont réduits en trivalents sous l'action du zinc en solution chlorhydrique ou par l'électrolyse. La solution de trichlorure de titane est très facilement oxydable par l'air, et il faut observer certaines précautions pour le titrage. Le zinc en grenailles ne réduit que lentement ; la poudre de zinc réduit plus rapidement.

La solution fortement acide est placée dans un bécber couvert avec de la poudre et quelques granules de zinc ; on réduit pendant 20 minutes ; on filtre rapidement dans un Erlenmeyer rempli de CO^2 . Pour réduire à nouveau ce qui a pu s'oxyder, on ferme la fiole par un bouchon laissant passer un tube d'introduction de CO^2 et une soupape Bunsen à laquelle est suspendue par un fil de platine une plaquette de zinc fraîchement décapé. On fait passer CO^2 ; on réduit en chauffant pendant 10 minutes ; on retire le zinc et l'on titre.

Virage et influence de l'acide. — Avant que le point final soit atteint, la solution peut rester bleue, mais la coloration disparaît après quelques secondes en agitant. Le virage réel se reconnaît facilement dans une solution chauffée presque à l'ébullition, dont le volume atteint environ 150 cc. et qui est fortement acidifiée par HCl. La pointe de la burette est introduite directement par la soupape. Les acides SO^4H^2 et AzO^3H donnent des virages incertains.

Influence des impuretés. — Le bleu de méthylène n'est pas réduit par les sels ferreux ; on peut titrer facilement de très faibles quantités de titane en présence de grandes quantités de fer (0 gr.00016 de Ti pour 1 gr.00 de Fe). En solution fortement acidifiée par HCl, le titrage n'est pas gêné par Al, Si, Ca, les alcalis, Mg, Zn, Sb, As, P ; par contre, le chlorure d'étain, les sels au minimum de vanadium et de tungstène et SO^2 sont gênants.

Durée. — L'attaque faite, le dosage du titane dans la solution chlorhydrique limpide exige trois quarts d'heure.

Exécution du dosage. — 1 gr. de substance tamisée est fondu avec de la potasse caustique et un peu de peroxyde de sodium dans un creuset de nickel ; le produit fondu est dissous dans HCl concentré, puis filtré dans une fiole jaugée ; on ne prend qu'une partie de la solution.

Si l'on a employé SO^4H^2 ou AzO^3H pour la dissolution, on précipite le titane par l'ammoniaque ; le précipité lavé est redissous dans HCl. A la solution chlorhydrique limpide on ajoute 30 cc. d'HCl concentré, environ 2 gr. de poudre de zinc et quelques grenailles ; on réduit pendant 15 à 20 minutes dans un bécber couvert, et, lorsque la plus grande partie du zinc est dissoute, on filtre rapidement dans un Erlenmeyer, dans lequel on fait passer un courant de CO^2 ; on verse encore 20 cc. d'HCl concentré ; on termine la réduction par une baguette de zinc, comme on l'a indi-

qué précédemment, à une température voisine de l'ébullition, et l'on titre avec les mêmes précautions que pour la liqueur type.

D'après les essais faits sur du titane métal, du ferrotitane, du ferrotitane au silicium ou à l'aluminium, des minerais de fer, de la bauxite, de l'argile, des scories, les écarts des dosages au bleu de méthylène sont de 0,05 à 0,1 p.100; pour les grandes quantités de titane, de 0,2 à 0,4 p.100 au plus. Dans la méthode gravimétrique ces écarts sont de 0,1 à 2,0 p.100.

Le nouveau procédé est le seul qui permette le dosage *direct* du titane en présence du fer, de la silice, de l'alumine, etc.

E. S

Dosage électrolytique du cuivre dans des solutions contenant de l'acide nitrique. — MM. GILCHRIST et

A. CUMMING (*Chemical News*, 1913, p. 217). — On sait que, dans le dosage électrolytique du cuivre en solution contenant AzO^3H , il est impossible, dans les conditions ordinaires, de faire déposer les 2 ou 3 derniers milligr. S. H. Stansbie (*Trans. Faraday Soc.*, novembre 1912) a montré que cela était dû à la présence d'acide nitreux, et, dans le cas d'une électrode fixe, à l'accumulation de l'acide nitreux dans le voisinage de la cathode, causant la dissolution du cuivre. Au début, le courant dépose le métal plus vite qu'il n'est dissous, mais lorsqu'il n'en reste plus que des traces en solution, l'équilibre dynamique est atteint et le dépôt métallique ne peut plus se produire.

Lorsqu'il y a accumulation d'acide nitreux dans la solution, la vitesse de dissolution du métal dépasse parfois, après un certain temps, sa vitesse de dépôt.

Stansbie a démontré qu'avec une cathode rotative, on obtient un bon dépôt dans des solutions ne contenant pas plus de 3 gr. d' AzO^3H p. 100 et que l'addition de SO^4H^2 est favorable. Des travaux de Stansbie, il apparaît que de meilleurs résultats seraient obtenus avec les électrodes fixes si l'acide nitreux était détruit au moyen de l'urée.

Comme premier essai, les auteurs ont électrolysé une solution contenant 0 gr. 508 de cuivre et 10 cc. d' AzO^3H dilué à 100 cc. Le potentiel entre les deux électrodes était de 2 volts 8, et la durée de l'électrolyse a été de 2 heures. On a trouvé 0 gr. 120 de cuivre non déposé.

Un deuxième essai a été fait en ajoutant 5 gr. d'urée à la solution, toutes les autres conditions étant rigoureusement identiques; le cuivre non déposé n'était plus que de 0 gr. 009 après 2 heures d'électrolyse.

L'addition d'urée constitue assurément un perfectionnement notable, mais il a été constaté que la présence de ce composé augmente le voltage entre les électrodes en abaissant la conductibi-

lité de la solution et cause une chute de courant. Les auteurs ont observé aussi que le dépôt cuivrique est plus rapide.

Les essais suivants confirment les résultats de Stansbie et démontrent le rôle de l'acide nitreux provoquant la dissolution du cuivre par AzO^3H , et le rôle de l'urée déplaçant l'acide nitreux.

Des feuilles minces de cuivre électrolytique de forme semblable ont été placées pendant 3 heures dans différentes solutions contenant 10 cc. d' AzO^3H concentré ($D=1,42$) et étendues à 100 cc.. La proportion d'acide nitreux indiquée est celle qui se trouve dans la solution *avant* l'addition de l'urée.

N° de l'essai	Acide nitreux	Urée ajoutée	Poids de cuivre dissous
1	0milligr.06	—	2milligr.5
2	0milligr.06	2gr.	0milligr.8
3	1milligr.5	—	25milligr.
4	0milligr.1	—	4milligr.5
5	3milligr.	—	140milligr.
6	3milligr.	1gr.	0milligr.8
7	31milligr.	—	240milligr.
8	31milligr.	2gr.	1milligr.0

Les essais 7 et 8 montrent bien l'effet de l'urée ; les essais 2, 6, 8, montrent qu'il y a un petit danger de dissolution du cuivre en présence de l'urée. Dans les essais par électrolyse, la présence de l'urée diminue le risque de redissolution du cuivre à la fin de l'expérience. Si l'on ajoute un peu d'urée après que le dépôt s'est formé, on peut arrêter le courant et laver le récipient sans craindre de redissolution, pourvu qu'on se hâte suffisamment.

Un grand nombre d'expériences ont été faites pour déterminer les meilleures conditions pour obtenir un dépôt complet avec des électrodes fixes. Celles-ci étaient disposées dans une capsule de platine ; l'anode était sous forme d'un disque perforé de même métal. On a obtenu de beaux dépôts cohérents avec une différence de potentiel entre les électrodes de 2,5 à 3 volts et avec un courant ne dépassant pas 3 ampères.

Les résultats suivants montrent qu'on peut obtenir un dépôt complet, même lorsque la solution contient 10p.100 d' AzO^3H :

Cuivre présent = 0gr.508

1° 100cc. de solution contenant 10p.100 d' AzO^3H et 5gr. d'urée. Différence de potentiel environ 2volts8. Courant maintenu pendant 3 heures. Cuivre trouvé = 0gr.509. Erreur + 1 milligr.

2° 100cc. de solution contenant 10 cc. d' AzO^3H . Courant maintenu pendant 2 heures sans urée ; on ajoute 2gr. d'urée et l'on fait passer le courant pendant une heure. Différence de potentiel de 2volts5 à 2volts8. Cuivre trouvé = 0gr.508. Erreur de moins de 1 milligr.

H. C.

Sur les prélèvements des échantillons. — Section de chimie analytique du Verein deutscher Chemiker (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 513). — Voici le rapport de la sous-commission qui a étudié cette question (1).

En ce qui concerne la désignation de la personnalité qui doit faire les prises d'échantillons, on peut en laisser le choix aux parties lorsqu'il ne s'agit pas d'opérer dans un port. La Commission recommande, pour ce cas, de déléguer, pour chaque partie, des agents ayant la compétence nécessaire et autant que possible polyglottes. Ces représentants doivent s'entendre sur la manière d'opérer ; quoiqu'on ne puisse édicter d'instructions applicables à tous les cas, certaines prescriptions générales sont à observer.

L'échantillon doit être d'autant plus important que le minerai est plus irrégulier au point de vue de la grosseur des morceaux. Lorsqu'il y a à la fois des fragments très gros et des petits, il faut autant que possible que les prélèvements tiennent compte des proportions de chacun et que les gros blocs soient réduits par concassage au volume des plus petits avant de procéder à la réduction de l'échantillon principal. Ce broyage n'est pas toujours facile à faire exécuter, en raison des conditions d'organisations locales, et l'on est souvent obligé de détacher des parcelles des gros blocs pour les faire participer à la constitution de l'échantillon moyen ; cette fragmentation ne devrait être faite que par des personnes compétentes ; les minerais de fer ont généralement une composition assez régulière dans les différentes parties des gros blocs.

Les échantillons prélevés dans les ports ou aux mines doivent être réduits en poudre aussi fine que possible ; il est inutile que les échantillons envoyés aux parties ou au chimiste arbitre soient très importants ; on ne peut en fixer le poids d'une façon absolue ; il dépend de la nature et de la richesse du minerai ; les échantillons pour or et argent doivent naturellement être beaucoup plus importants que pour étain, par exemple.

La Commission n'adhère pas à la proposition des chimistes du « Verein deutscher Eisenhüttenleute » de ne préparer qu'un seul échantillon pour l'analyse arbitrale.

Si l'échantillon est réduit à une finesse convenable, il peut avoir une composition régulière, permettant d'en constituer plusieurs flacons identiques.

D'ailleurs, dans une publication récente de cette société, M. F. Fischer (Bruckhausen) a montré qu'on peut obtenir des échantillons homogènes d'un minerai pulvérisé pour passer au tamis de 493 mailles au centim. carré.

Pour les dosages de l'humidité, l'échantillon est généralement

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 392.

réduit à 10 millim., et l'on opère sur 1 kgr. La dessiccation exige un temps variable et doit être exécutée à une température différente suivant les cas ; la grosseur de l'échantillon doit descendre jusque 1 millim. pour des cas spéciaux.

Les minerais très humides doivent être desséchés avant le broyage, si l'on veut obtenir un échantillon régulier.

On n'est pas parvenu à un accord pour déterminer le procédé le meilleur entre l'analyse arbitrale et les opérations contradictoires.

Pour les analyses arbitrales, on exprime le vœu de donner connaissance à l'arbitre du contenu du contrat de vente.

Frésenius a exprimé l'avis que, malgré la décision prise en 1909 de ne remettre qu'un seul échantillon au chimiste arbitre, celui-ci en reçoit souvent deux ; la prescription de faire conserver un échantillon à chacune des parties, échantillons qui seraient mélangés en cas de différences, ne s'applique qu'au cas d'analyse contradictoire. La Commission considère comme plus convenable de ne remettre à l'arbitre qu'un seul échantillon, et cela par la partie désignée à cet effet dans le contrat de vente.

Lors de la réduction de l'échantillon, il faut, en général, observer que les prélèvements réunis en un cône doivent être répartis en une couche uniforme de 5 à 10 centim. avant d'en extraire une portion ; celle-ci doit être entièrement soumise au broyage.

On attire particulièrement l'attention sur le cas de la présence d'éléments métalliques ; ceux-ci doivent être séparés et leur proportion établie. A l'analyse, ces éléments sont examinés séparément, car ils ont souvent une composition différente.

Pour les métaux en blocs, barres ou plaques, il ne faut pas prélever d'échantillons en perforant ou en enlevant des fragments ; il faut absolument rejeter la fusion et la granulation de ces échantillons.

On obtient des prises exactes par sciage ; l'échantillon est alors d'une finesse suffisante. Nissenson propose, pour les produits de composition irrégulière, de scier chaque pièce suivant une demi-diagonale ; pour les matériaux de composition régulière, on prendrait une pièce sur 5 ou sur 10.

La Commission ne fait aucune objection aux prescriptions formulées par Nissenson et Bayerlein (1).

Sur l'échantillonnage des minerais. — M. J. WIESS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 514). — (Annexe au rapport de la sous-commission : voir l'article précédent).

L'auteur est particulièrement documenté sur les conditions de réception dans les ports.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 396.

L'échantillonneur doit compter avec des faits d'ordres très différents, et les appréciations qu'il doit en tirer exigent un œil très exercé et une longue expérience. Le plus souvent, les différences constatées entre les résultats attendus du traitement d'un minerai et ceux qu'on obtient sont dues au mode de prélèvement plutôt qu'aux analyses.

Les conditions d'échantillonnage varient avec les ports du fait des différences de conditions de travail et aussi selon qu'on décharge en wagons ou bélandres.

Le mode opératoire peut être réglé de deux façons :

1° *Purement mécanique* : on fait des prises à des intervalles de temps réguliers avec les précautions voulues. Ce procédé n'est applicable qu'aux minerais fins, homogènes et d'humidité régulière ; il n'y a ici à tenir compte que des conditions climatiques, de la propreté de l'outillage et de la correction des opérations.

Si les minerais contiennent des parties grosses et fines, l'échantillonneur doit prendre une autre méthode.

2° *L'appréciation* : il faut prélever une quantité déterminée relative à un certain poids, d'après un protocole sur lequel les deux parties sont d'accord. Lorsqu'on décharge en bélandres, les prises sont faites sur celles-ci sur tous les côtés des tas. Si l'on prend pour exemple un chargement de 3.000 tonnes réparti en deux bateaux de 1.500 tonnes, ceux-ci étant chargés successivement sur chaque côté en 10 à 12 cales et en deux fois, on voit qu'on aura à faire au moins 40 à 48 prélèvements par allège, soit en tout 80 à 96.

Dans ces conditions, on obtient toujours une moyenne exacte du chargement.

Si le transbordement se fait sur wagons, l'échantillon est pris deux fois par jour sur les véhicules chargés ; il faut, dans ce cas, apprécier les conditions mécaniques pour tous les wagons et s'entendre pour opérer sur les 1^{er}, 3^e et 5^e ou 2^e, 6^e et 10^e wagons.

Pour les minerais de fer, on prend habituellement trois pelles pour 100 tonnes ; pour les minerais de manganèse, 6 pelles.

Le travail ultérieur de broyage mécanique ou manuel et de mélange exige les plus grandes précautions. Dans le cas de minerais humides, une dessiccation préalable est indispensable.

La finesse de l'échantillon final doit être de 0millim.25 ; on n'amène à la finesse nécessaire à l'analyse que le contenu des flacons ou des boîtes.

Il faut absolument éviter, au laboratoire, de prendre seulement quelques cuillerées de ces flacons.

Même sujet. — M. NISSENSON (même Revue, p. 513. — *Echantillonnage des minerais de plomb.* — 1° *Minerais en morceaux.* — Ces minerais sont réduits en grains de 8 millim. ; on

prélève de cette mouture 8 p.100 comme échantillon. Celui-ci est pelleté en cône, étalé et, par divisions successives, réduit à 100 kg. environ. On tamise cette quantité ; les morceaux sont broyés et le mélange est remanipulé comme ci-dessus, jusqu'à ce qu'il soit réduit à la quantité nécessaire pour constituer un échantillon de laboratoire ; celui-ci est finement moulu pour être tamisé sur une toile à 400-529 mailles au centim. carré.

2^o *Quartz aurifères, minerais argentifères et aurifères en morceaux.* — Ces minerais sont réduits en grains de 4 millim. ; on en prélève 16 p.100. Après le traitement de réduction, l'échantillon est passé au tamis de 1.600 à 2.025 mailles au centim. carré.

3^o *Minerais fins, schamms et sables en vrac.* — On sépare le wagon en deux parties égales suivant l'axe ; une moitié est déchargée. Sur la coupe de la partie restante on prend à tous les points des échantillons qui, réunis, représentent 2 p. 100 du poids du chargement.

4^o *Mêmes minerais en sacs.* — On vide tous les sacs, et l'on prend sur chacun un échantillon représentant 4 p.100.

5^o *Grains.* — Au-dessous de 8 millim., on les traite comme les minerais fins ; au-dessus, comme les minerais en morceaux.

6^o *Cendres (préparées), résidus du traitement des métaux rares.* — On mélange soigneusement en formant des cônes ; on sectionne, et l'on réduit de façon à en prendre les 2/8 ; cette portion est très soigneusement remanipulée pour en séparer encore 2/8, et l'on renouvelle cette série de traitements jusqu'à ce qu'on obtienne une portion à tamiser ; on continue à réduire la partie tamisée jusqu'à obtention de l'échantillon pour le laboratoire. Les parties métalliques qui peuvent être retenues sur le tamis sont pesées et analysées à part, de façon à rapporter leur teneur à l'ensemble du produit.

E. S.

Propriétés de quelques chlorures de carbone et leurs emplois en analyse chimique. — M. L. GOVING-SCOPES (*The Analyst.*, 1914, p. 20). — Les travaux relatifs aux chloroéthanes et aux chloroéthylènes sont très nombreux. Il y a quatre ou cinq ans, ces substances étaient relativement rares ; mais, en 1909, G. Koller communiqua au septième Congrès international de chimie appliquée une note appelant l'attention des chimistes sur la préparation industrielle de ces produits. Ces composés ont été étudiés par H. Veley (*Proc. Roy. Soc.*, 1910, B: 82, p. 217), au point de vue de leurs propriétés anesthésiques et physiques, puis par l'auteur lui-même en recommandant le trichloroéthylène dans l'analyse chimique (*Analyst*, 1910, p. 238), enfin par d'autres chimistes pour les applications de plusieurs de ces composés.

Propriétés physiques. — Les propriétés physiques des chloru-

res de carbone ont été étudiées par Herz et Rathmann (*Chem. Zeit.*, 1912, 36, p. 1417; 1913, 37, p. 621; *Zeits. Electroch.*, 1913, 19, p. 589) et par H. Veley (voir plus haut).

Les tableaux suivants donnent quelques-unes de ces propriétés :

	Point d'ébullition	Point de congélation	Densité à 25°	Coefficient de dilatation
Chloroforme	61°5	—	1,4791	0,001257
Tétrachlorure de carbone.	76°7	—	1,5835	0,001227
Dichlorure d'éthylène .	48°8	—	1,3328	0,001360
—	59°8	—	1,3545	0,001270
Trichlorure d'éthylène.	87°5	— 73°	1,4542	0,001193
Tétrachlorure d'éthylène.	121°0	— 19°	1,6080	0,001078
Tétrachlorure d'éthane.	147°2	— 36°	1,5881	0,000998
Pentachlorure d'éthane	159°1	— 22°	1,6712	0,000909
Hexachlorure d'éthane	185°5	— 187°	2,012 ?	—

	Chaleur de vaporisation (calories)	Indice de réfraction	Viscosité			Chaleur spécifique
			25°	50°	70°	
Chloroforme	—	1,449 à 15°	—	—	—	—
Tétrachlorure de carbone	—	1,464 à 15°	—	—	—	—
Dichlorure d'éthylène	6,930	—	0,437	—	—	—
Dichlorure d'éthylène	7,268	—	0,510	0,671	—	—
Trichlorure d'éthylène	7,436	1,47914 à 17°	0,615	0,812	0,976	0,223
Tétrachlorure d'éthylène	8,554	—	0,940	1,194	1,404	0,216
Tétrachlorure d'éthane	9,134	1,49559 à 17°	1,808	2,033	2,154	0,268
Pentachlorure d'éthane	8,829	—	2,432	2,695	2,789	0,266
Hexachlorure d'éthane	—	—	—	—	—	—

Purification. — La seule méthode satisfaisante pour enlever le chlore et HCl consiste à agiter vigoureusement ces composés avec une solution concentrée de nitrate d'argent ammoniacal. Celui-ci neutralise l'acide formé durant la réaction et le trichlorure d'acétyle qui est souvent contenu à l'état d'impureté. Les deux liquides sont séparés aussi complètement que possible; on lave à l'eau, puis on sépare de nouveau. Le chlorure de carbone

est laissé en contact avec de la chaux vive pendant douze heures au moins pour enlever l'excès d'eau, puis distillé. Le distillatum est fractionné. Comme ces corps se décomposent en présence de la lumière, de l'humidité et de l'air, les distillatums anhydres doivent être recueillis dans des flacons, complètement remplis et conservés à l'obscurité. Une petite quantité de carbonate de potasse peut être ajoutée pour éviter la production d'acidité, sauf pour le tétrachlorure d'éthylène, qui serait décomposé par ce sel alcalin.

Expériences de distillation. — Les chlorures de carbone peuvent former avec l'eau, l'alcool ou certains acides des mélanges binaires ou ternaires : par exemple, l'eau donne, avec le dichlorure d'éthylène, un mélange dont le point d'ébullition est d'environ 49°, et, avec le trichlorure d'éthylène, un mélange qui bout à 78°5.

G. Chavanne (*Bull. Soc. chem. Belg.*, 1913, 27, p. 205) a constaté que les deux dichlorures d'éthylène isomériques donnent, avec l'alcool absolu, des mélanges binaires, et, avec l'eau et l'alcool, des mélanges ternaires, qui bouillent à basse température.

Action des chlorures de carbone sur quelques métaux communs. — Des lames de métal sont placées dans le fond d'une fiole et celles-ci sont complètement recouvertes avec le liquide : la fiole est munie d'un réfrigérant ascendant, et, dans son col, sont également suspendues quelques lames du même métal pour soumettre celui-ci à l'action des vapeurs. On fait bouillir le liquide de la fiole pendant une journée, et, au bout de ce temps, on examine si le métal a été attaqué. S'il n'y a aucune attaque, on le replace dans ses positions respectives ; on ajoute au liquide un peu d'eau, puis on répète l'ébullition, de façon à combiner l'action de la vapeur d'eau avec celle de la vapeur du chlorure de carbone. Les résultats suivants ont été obtenus :

(Voir le tableau de la page 192).

L'action de l'aluminium sur les chlorures d'éthane est très intéressante ; il se forme, au début, de petites quantités de trichlorure d'aluminium, qui réagissent catalytiquement sur les chlorures d'éthane en donnant finalement un composé double de trichlorure d'aluminium et de chlorure d'éthane. Cette réaction peut être utilisée pour séparer les chlorures d'éthane des chlorures d'éthylène.

Il est bon de faire remarquer aussi l'action du sodium sur le trichlorure d'éthylène, qui donne une petite quantité d'un gaz s'enflammant spontanément dans le tube du réfrigérant en produisant une explosion qui laisse un dépôt de charbon. Ce gaz paraît être le chlorure d'acétylène C^2HCl .

Action de quelques autres substances inorganiques sur les chlo-

MÉTAUX	$\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{I}}$	$\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{I}}$	$\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{I}}$	$\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{I}}$	$\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{I}}$	$\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{I}}$
Sodium	réaction très éner- gique. attaqué avec le pro- duit sec.	fortement attaqué. attaqué avec le pro- duit sec.	légère attaqué. aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	légère attaque. aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	réaction assez éner- gique. légèrement attaqué, se recouvre en pré- sence d'eau.	$\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{I}}$
Argent	se recouvre de chlo- rure. le métal se ternit.	se recouvre de chlo- rure. le métal se ternit.	se recouvre légère- ment de chlorure. aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	aucune action : légè- rement attaqué. aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	se recouvre de chlo- rure. aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	
Magnésium	aucune action : atta- qué en présence d'eau. il se forme $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.	attaqué. il se forme $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.	aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau. il se forme $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.	légère action.	
Zinc	aucune action : atta- qué en présence d'eau. il se forme $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.	attaqué. il se forme $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.	aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau. il se forme $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.	légère action.	
Mercuré	vigoureuse réaction.	très violente réac- tion.	aucune réaction : rien en présence d'eau.	aucune réaction : lé- gère attaque en présence d'eau.	il se forme $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$.	
Aluminium	le métal se ternit.	attaqué.	aucune réaction : rien en présence d'eau.	aucune réaction : lé- gère attaque en présence d'eau.	aucune réaction : lé- gère attaque en présence d'eau.	
Etain	le métal se ternit.	attaqué.	aucune réaction : rien en présence d'eau.	aucune réaction : lé- gère attaque en présence d'eau.	légère action.	
Plomb	rapidement recou- vert de chlorure.	rapidement recou- vert de chlorure.	aucune action : rapi- dement recouvert de chlorure en pré- sence d'eau.	rapidement recou- vert de chlorure.	rapidement recou- vert de chlorure.	
Antimoine	légèrement attaqué.	légèrement attaqué.	aucune action : fai- blement attaqué en présence d'eau.	faible attaque : atta- que plus énergique en présence d'eau.	légère attaque.	
Fer.	aucune action : atta- qué en présence d'eau.	aucune action : atta- qué en présence d'eau.	aucune action : atta- qué en présence d'eau.	aucune action : at- taqué en présence d'eau.	attaqué : attaqué en présence d'eau.	
Nickel.	aucune action : atta- qué en présence d'eau.	aucune action : atta- qué en présence d'eau.	aucune action : rien en présence d'eau.	aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	aucune action : légè- rement attaqué en présence d'eau.	

rures de carbone. — Le phosphore rouge et le phosphore blanc sont pratiquement insolubles dans ces composés ; à l'ébullition, une petite quantité de phosphore blanc se dissout, mais cristallise par refroidissement. Le soufre est soluble dans le tétrachlorure d'éthane et dans le pentachlorure d'éthane ; à chaud, il se dissout en grandes quantités et recristallise par refroidissement. Dans les chlorures d'éthylène, le *soufre en fleurs* n'est pas soluble ; seul le tétrachlorure d'éthylène en dissout une très petite proportion ; si, au contraire, le soufre est fondu, celui-ci se dissout à chaud en grande quantité et cristallise par refroidissement.

HCl est très légèrement soluble dans les chlorures de carbone. SO^4H^2 , à chaud, attaque ces composés très légèrement, mais ne se mélange pas avec eux. AzO^3H est aussi très légèrement soluble et ne paraît réagir avec aucun d'eux. AzO^2H est soluble dans tous ces composés en donnant une solution verte. Pour quelques-uns de ceux-ci, il paraît se produire une faible réaction. L'anhydride phosphorique brunit le dichlorure d'éthylène et le tétrachlorure d'éthane, mais ne possède qu'une légère action sur les autres. Le chlorure ferrique y est légèrement soluble. Le chlorure d'aluminium réagit vivement en donnant, dans quelques cas, un composé double dont il a été parlé plus haut. Le chlorhydrate d'hydroxylamine y est insoluble. Le gaz ammoniac s'y dissout très rapidement et abondamment. L'eau n'y est soluble qu'en très petites proportions

Solubilités des composés organiques dans les chlorures de carbone. — Voici quelle est la solubilité de diverses substances organiques. Les signes suivants indiquent le degré de solubilité des substances inscrites dans les tableaux ci-après :

T L S (très légèrement soluble) 0,1 p. 100 environ.

L S (légèrement soluble) jusqu'à 1 p. 100.

S (soluble) jusqu'à 7 p. 100.

T S (très soluble) jusqu'à 20 p. 100.

E S (extrêmement soluble) au-dessus de 20 p. 100.

M (miscible en toutes proportions).

I (insoluble).

Les solubilités sont dans tous les cas celles faites à froid ; beaucoup de substances se dissolvent très rapidement à l'ébullition, mais elles se séparent complètement par refroidissement.

	Tétrachlorure d'éthane.	Pentachlorure d'éthane	Dichlorure d'éthylène	Trichlorure d'éthylène	Tétrachlorure d'éthylène
HYDROCARBURES :					
Essences de pétrole, benzolines	M	M	M	M	M
Vaseline	S	S	S	S	S
Paraffine	TS	TS	TS	TS	TS
Benzine, toluène et xylène	M	M	M	M	M
Naphtaline	TS	TS	TS	TS	TS
Anthracène	LS	LS	S	S	LS
Phénanthrène	S	S	TS	S	LS
Acenaphthène	ES	ES	ES	ES	ES
Diphényl	ES	ES	ES	ES	ES
Turpentiène	M	M	M	M	M
Picrate de naphtaline	LS	TL S	TS	TL S	TL S
ETHERS :					
Ether ordinaire et gaa-col	M	M	M	M	M
β-Naphthylméthyle	S	S	S	S	S
Eugénol	M	M	M	M	M
ALCOOLS :					
Méthylque, éthylque, propylque, butylque et amylique	M	M	M	M	M
Cétylique	LS	LS	S	S	S
Allylique	M	M	M	M	M
Glycérine	I	I	I	TL S	TL S
Mannite	I	I	I	I	I
Benzylque	M	M	M	M	M
Bornéol	S	S	S	S	S
Menthol	ES	ES	ES	ES	ES
PHÉNOLS :					
Phénol ordinaire	ES	ES	TS	TS	TS
Métacrésol	M	M	M	M	M
α et β-naphtol, thymol	S	S	S	S	S
Carvacrol	M	M	M	M	M
Résorcine	I	I	TL S	TL S	TL S
Hydroquinone	I	I	TL S	I	I
Pyrogallol	I	I	LS	LS	LS
Phloroglucine	I	I	TL S	I	I
ALDÉHYDES :					
Formaldéhyde	S	S	S	S	S
Paraformaldéhyde	I	I	I	I	I
Acétaldéhyde	M	M	M	M	M
Méthaldéhyde	I	I	I	I	I
Paraldéhyde, salicyaldéhyde, anisaldéhyde et aldéhyde cinnamique	M	M	M	M	M
Vanilline	S	S	ES	S	LS

	Tétraclorure d'éthane	Pentachlorure d'éthane	Dichlorure d'éthylène	Trichlorure d'éthylène	Tétrachlorure d'éthylène
Furfurole	M	M	M	M	M
Hydrate de chloral	L S	T L S	S	S	S
Butyl-chloral	L S	I	S	S	I
Paradiméthylamidobenz- aldéhyde	T S	S	E S	T S	T S
KÉTONES et QUINONES :					
Acétone	M	M	M	M	M
Camphre	S	I	S	S	I
Benzoquinone	I	I	T L S	T L S	T L S
Alizarine	L S	I	T L S	T L S	T L S
ANHYDRIDES ACIDES :					
Acétique	M	M	M	M	M
Phtalique	L S	I S	L S	L S	L S
Camphorique	S	S	S	S	S
ACIDES et ÉTHERS SELS :					
Formique	M	L S	L S	L S	L S
Acétique, propionique et caproïque	M	M	M	M	M
Laurique	S	T S	T S	T S	T S
Palmitique et stéarique	S	S	S	S	T S
Oléique	M	M	M	M	M
Lactique, oxalique, ma- lonique, succinique, sé- bacique, malique, tar- trique, citrique et mu- cique	I	I	I	I	I
Benzoïque	S	S	S	S	S
Cinnamique	L S	L S	L S	L S	L S
Phtalique	I	I	I	I	I
Salicylique	I	I	T L S	T L S	I
Gallique	I	I	I	I	T L S
Méconique	I	I	I	I	I
Camphorique	L S	T L S	L S	L S	T L S
Sulfanilique	I	I	I	I	I
Formate d'amyle, acé- tate d'amyle et triacé- tine	M	M	M	M	M
Spermaceti et oxalate de méthyle	L S	S	S	S	S
Salicylate de méthyle	M	M	M	M	M
GLUCOSIDES :					
Amygdaline	T L S	T L S	T L S	I	I
Salicine	I	I	S	T L S	T L S
DÉRIVÉS HALOGÉNÉS :					
Chloroforme	M	M	M	M	M

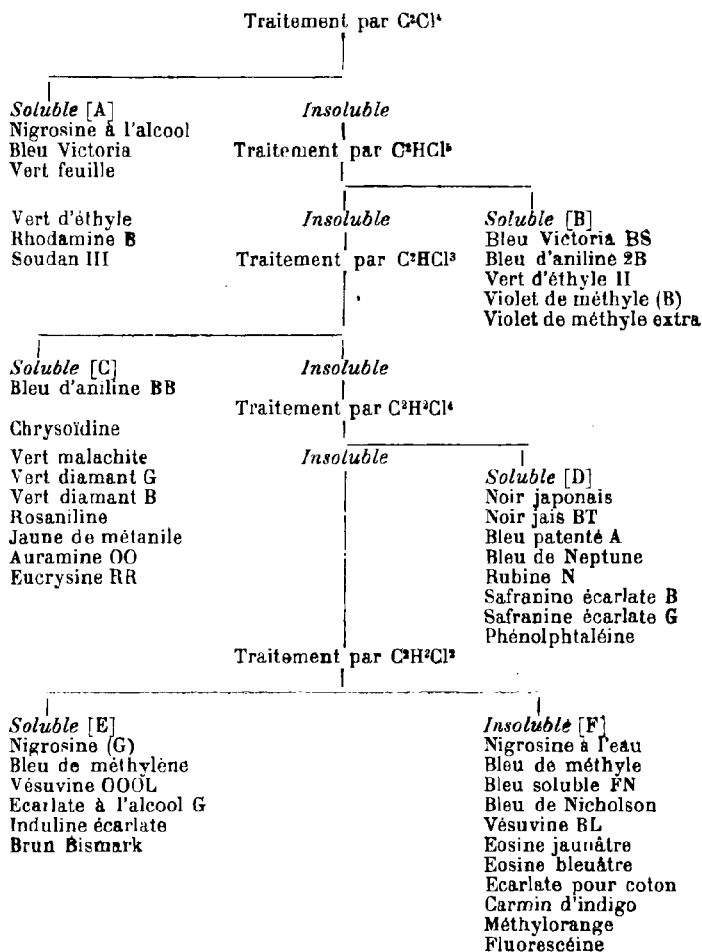
	Tétrachlorure d'éthane	Pentachlorure d'éthane	Dichlorure d'éthylène	Trichlorure d'éthylène	Tétrachlorure d'éthylène
Chlorobenzine, ortho- chlorotoluène, bromure d'éthyle et tétrabromure d'acétylène	M	M	M	M	M
Iodoforme	S	S	S	S	S
Paraïodotoluène	E S	T S	E S	E S	E S
Chlorure de benzoyle	M	M	M	M	M
Acide orthochlorobenzoi- que	L S	L S	L S	L S	L S
AMIDES :					
Acétamide	T L S	T L S	S	S	T L S
Oxamide.	I	I	T L S	T L S	T L S
Benzamide	L S	T L S	L S	L S	T L S
Urée	T L S	T L S	L S	T L S	T L S
Sulfo-urée	I	I	T L S	I	I
Asparagine	I	I	T L S	T L S	I
Chlorhydrate de semicar- bazide	I	I	T L S	L S	L S
COMPOSÉS NITRÉS :					
Nitrobenzine	M	M	M	M	M
Métadinitrobenzine	S	S	E S	S	T L S
Nitronaphtaline	T S	T S	E S	T S	T S
Orthonitraniline	T S	S	T S	S	L S
Métanitraniline	L S	T L S	L S	L S	L S
Paranitraniline	S	L S	L S	L S	T L S
Orthonitrophénol	T S	S	S	S	S
Paranitrophénol	L S	L S	S	L S	T L S
Acide picrique.	T L S	T L S	T L S	T L S	T L S
Orthonitrobenzaldéhyde.	—	—	L S	S	—
Métanitrobenzaldéhyde.	S	S	E S	E S	S
Paranitrobenzaldéhyde	S	S	L S	L S	T L S
Pyroxiline	I	I	I	I	I
DÉRIVÉS PURIQUES :					
Acide urique	T L S	I	T L S	I	I
Urato d'ammoniaque.	I	I	T L S	I	I
Théobromine	T L S	I	S	S	T L S
Caféine	T S	S	S	S	S
ACIDES AMINÉS :					
Glycine	I	I	L S	L S	I
Acide hippurique.	I	I	L S	I	I
Créatine.	I	I	I	T L S	T L S
COMPOSÉS AMINÉS :					
Hexaméthylènetétramine	T L S	T L S	T L S	T L S	T L S
Aniline	M	M	M	M	M
Paratoluidine	E S	T S	E S	T S	T S
β-Naphtylamine	S	L S	S	S	L S
Paraphénylène-diamine	L S	S	S	S	I

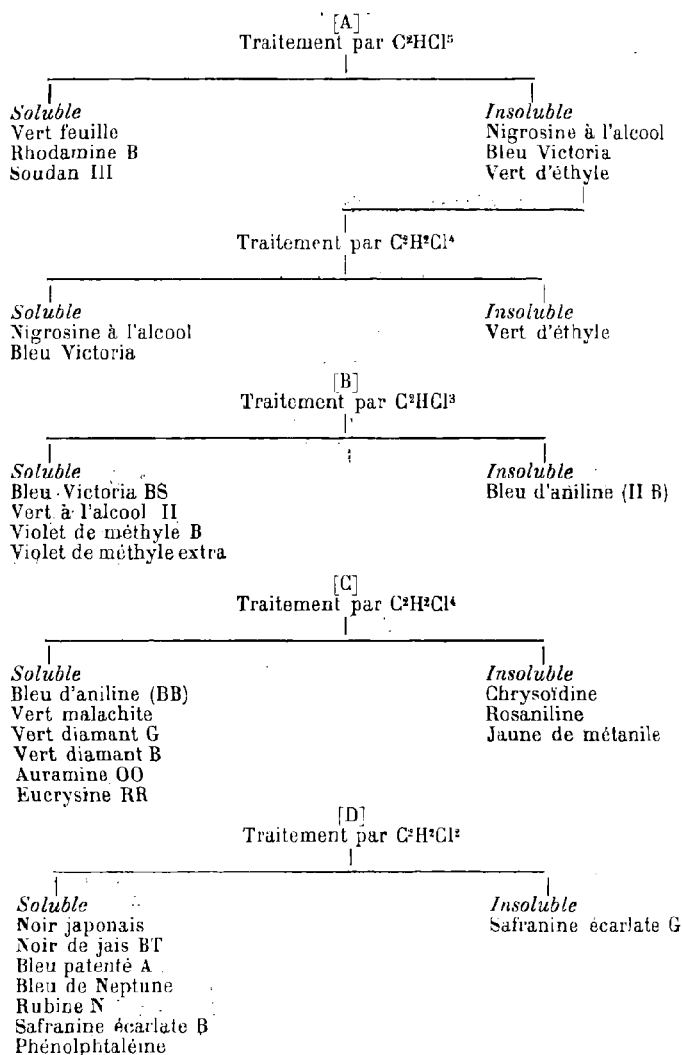
	Tétrachlorure d'éthane	Pentachlorure d'éthane	Dichlorure d'éthylène	Trichlorure d'éthylène	Tétrachlorure d'éthylène
Diphénylamine	E S	E S	E S	E S	T S
Benzidine	L S	L S	S	S	I
Orthotoluidine	E S	S	S	S	T S
Parachloraniline	S	T S	T S	T S	S
Tribromaniline	T S	T S	T S	T S	T S
Antipyrine	T L S	L S	T L S	T L S	L S
Chlorhydrate d'aniline	I	I	T L S	I	I
Chlorhydrate de méta- phénylène-diamine et métol	I	I	I	I	I
Phénylhydrazine	M	M	M	M	M
COMPOSÉS DIAZOTÉS :					
Azobenzène	E S	E S	E S	E S	E S
Azoxybenzène et diazo- amidobenzène	E S	E S	E S	E S	E S
OSAZONES ET HYDRA- ZONES :					
Glucosazone	L S	T L S	I	T L S	T L S
Hydrazone de la mannite	T L S	L S	I	I	I
PYRIDINES, ETC. :					
Pyridine et quinoline	M	M	M	M	M
Carbazol	T L S	I	L S	L S	L S
DIVERS :					
Acétaniline	S	S	S	S	T L S
Parabromoacétaniline	S	S	S	S	L S
Sulfure de carbone	M	M	M	M	M
Saccharine	I	I	S	L S	I
Gélatine, caséine, albu- mine et hémoglobine	I	I	I	I	I
GOMMES ET RÉSINES :					
Gomme adragante	I	I	I	I	I
Résine ordinaire	T S	T S	S	S	L S
Copal	S	L S	I	S	T S
Bitume	T S	S	S	T S	T S
Gomme damar	T S	S	T S	T S	T S
Sandaraque	S	L S	L S	L S	L S
Gomme kauri	T S	L S	L S	L S	L S
Gomme mastic	T S	T S	T S	T S	T S
Sang dragon	L S	L S	L S	T L S	T L S
Baume de Canada	E S	T S	E S	E S	E S
MATIÈRES COLORANTES :					
<i>Noires :</i>					
Noir du Japon	T S	I	S	T L S	I
Noir de jais	L S	I	S	T L S	T L S

	Tétrachlorure d'éthane	Pentachlorure d'éthane	Dichlorure d'éthylène	Trichlorure d'éthylène	Tétrachlorure d'éthylène
Nigrosine à l'alcool	T S	T L S	S	S	S
Nigrosine à l'eau	I	I	I	I	I
Nigrosine G.	T L S	I	S	I	I
<i>Bleues :</i>					
Bleu victoria B	T S	I	E S	L S	S
Bleu victoria B S	E S	L S	E S	S	I
Bleu patenté A	S	I	S	I	I
Bleu d'aniline B B.	S	T L S	E S	L S	I
Bleu de méthyle	I	I	T L S	I	I
Bleu de méthylène	T L S	I	S	I	I
Bleu soluble I N	I	I	I	I	I
Bleu de Neptune	S	I	S	I	I
Bleu de Nicholson.	T L S	I	T L S	T L S	I
<i>Brunes :</i>					
Brun Bismark	T L S	I	L S	I	I
Chrysoïdine.	I	I	S	S	I
Vésuvine (O O O L)	I	I	L S	I	I
Vésuvine (B L)	I	I	T L S	I	I
<i>Vertes :</i>					
Vert feuille.	E S	L S	E S	L S	L S
Vert malachite.	S	I	E S	S	I
Vert diamant G	T S	I	S	L S	T L S
Vert diamant B	T S	T L S	S	S	T L S
Vert d'éthyle	T L S	I	S	L S	L S
Vert à l'alcool II	S	L S	S	L S	I
<i>Rouges :</i>					
Rubine N	L S	I	S	I	I
Rosaniline	I	I	S	S	I
Safranine B.	S	I	E S	T L S	I
Safranine G.	S	T L S	T L S	T L S	I
Ecarlate à l'alcool G	T L S	T L S	S	I	I
Rhodamine B	E S	L S	E S	L S	L S
Phénolphtaléine	L S	T L S	L S	T L S	T L S
Eosine jaunâtre	I	I	T L S	I	I
Eosine bleuâtre	I	I	I	I	I
Soudan III.	E S	T S	E S	T S	T S
Ecarlate pour coton	I	I	I	I	I
<i>Violettes :</i>					
Violet de méthyle B	T S	S	E S	S	I
Violet de méthyle C B	E S	L S	L S	S	T L S
Carmin d'indigo	I	I	I	I	I
<i>Jaunes :</i>					
Jaune de métanile	I	I	S	S	I
Auramine	S	T L S	S	L S	I
Méthylorange	I	I	T L S	T L S	I
Fluorescéine	T L S	T L S	I	I	I

Les matières colorantes artificielles pouvant être séparées par les différences de leur solubilité dans les chlorures de carbone, l'auteur a combiné la marche systématique suivante pour les différencier :

Tableau pour la séparation des diverses matières colorantes.





· Pour les composés dont la solubilité a été déterminée dans les divers chlorures de carbone, on peut déduire les règles suivantes :

1^o Si un composé contient seulement un groupe hydroxyle, il est généralement soluble; 2^o s'il contient deux ou plusieurs groupes hydroxyles, ou un hydroxyle et un carboxyle, ou deux ou plusieurs carboxyles, il est plus ou moins insoluble; 3^o les composés ortho sont généralement plus solubles que les composés méta ou para; 4^o la solubilité d'un composé diminue généralement à mesure que la teneur en chlore augmente dans le dissolvant;

5° une accumulation de groupes nitrés tend à diminuer la solubilité.

Emploi en analyse. — Dosage des matières grasses. — Le trichlorure d'éthylène peut être employé pour le dosage des matières grasses dans des substances variées, et les résultats qu'on obtient sont comparables avec ceux obtenus au moyen de l'éther si, au préalable, le dissolvant a été desséché et si certaines précautions sont observées.

Analyse des caoutchoucs. — Pour un échantillon de caoutchouc vulcanisé, l'extrait obtenu avec le dichlorure d'éthylène est environ égal à l'extrait par l'acétone plus l'extrait alcoolique. Les chlorures d'éthane ont été employés pour déterminer les matières protéiques dans quelques variétés de caoutchouc.

Séparation des acides gras entre-eux. — L'étude de la solubilité des sels de plomb des acides gras a montré que l'oléate de plomb est extrêmement soluble à froid, tandis que le palmitate de plomb et le stéarate de plomb sont peu solubles ou presque insolubles. A chaud, ces deux derniers sels sont solubles et recristallisent par refroidissement, mais le stéarate de plomb est beaucoup plus soluble que le palmitate de plomb.

Enfin ce travail sur les chlorures de carbone se termine par des essais ayant pour but de rechercher, si ces composés pourraient servir à la détermination de l'indice d'iode dans les huiles.

H. C.

Observations relatives à l'emploi de la diphénylamine pour caractériser l'acide nitrique. — M. D. J. DE JONG (*Apotheker Zeit.*, 1913, p. 777). — Pour rechercher AzO^3H avec la diphénylamine, les quantités de diphénylamine et de SO^4H^2 employés jouent un grand rôle. L'auteur a fait des essais avec la solution de la Pharmacopée (1 p. 1000 de SO^4H^2 concentré) et avec celle indiquée par Tillmans et Sutthoff (mélange de 38 cc. 5 de solution de la Pharmacopée avec 15 cc. d'eau), et il a fait les constatations suivantes :

Si l'on prépare les réactifs avec des quantités variables de diphénylamine, les solutions de 20 à 160 milligr. dans 500 cc. sont à peine sensibles. Celles de 200 milligr. pour 500 cc. étaient moins sensibles ; celles contenant de 400 à 600 milligr. étaient si peu sensibles qu'avec un réactif renfermant $1/2$ milligr. d' AzO^3H par litre on n'obtenait qu'au bout d'une heure une couleur à peine bleu clair ; au contraire, un réactif préparé avec 85 milligr. de diphénylamine produisit la réaction au bout de deux minutes, et la coloration était bleu foncé après 15 minutes.

La présence d'une forte proportion de diphénylamine (plus de 160 milligr. pour 500 cc.) empêche la réaction, probablement à cause de l'action réductrice de la diphénylamine.

On prépare le réactif en versant, sur 20 milligr. (160 milligr.

au plus) de diphénylamine, 190 cc. de SO^4H^2 dilué (1 : 3) et ensuite une quantité de SO^4H^2 concentré suffisante pour compléter 500 cc.

Pour employer le réactif, on mélange 100 cc. du liquide à analyser avec 2 cc. d'une solution de chlorure de sodium, et l'on traite ensuite 1 cc. de ce mélange par 3 cc. du réactif.

A. B.

Recherche de l'acide nitrique dans le lait. — M. le Dr R. BARTH (*Zeitsch. f. Untersuch. d. Nahrungs und Genussmittel*, 1913, p. 339). — La constatation de la présence de l'acide nitrique dans le lait est un indice d'une addition d'eau. Pour rechercher les nitrates, l'auteur emploie la formoline-acide sulfurique d'après le procédé suivant :

Dans un verre à réactif, on ajoute 10 cc. de lait, cinq gouttes d'une solution de formaline (qui contient 10 gouttes de formol du commerce pour 250 cc. d'eau et à laquelle on ajoute, avec précaution, 5 cc. de SO^4H^2 à 1,74). Selon la quantité d' AzO^3H présent, il se forme plus ou moins rapidement, au point de contact des deux couches de liquide, un cercle violet, visible sur une feuille de papier blanc. Avec 1/2 milligr. par litre, le cercle violet se produit au bout de 5 à 7 minutes et n'est nettement perceptible qu'après 20 minutes. La réaction est plus rapide avec 1, 2, 3, 4 milligr. Avec 5 milligr. et au-dessus, la formation du cercle est immédiate. Si, au bout d'une demi-heure, il ne se produit aucune coloration, on peut admettre avec certitude l'absence des nitrates.

A. B.

Dosage de la caféine et de la théobromine dans la noix de kola. — M. G. GORI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1913, p. 891). — Le tétrachlorure de carbone dissout la caféine et non la théobromine. Cette constatation sert de base au procédé de séparation de ces deux composés.

Pour doser la caféine dans la noix de kola, on mélange 15 gr. de poudre sèche (tamis 45) avec 10 gr. de magnésie et 40 cc. d'eau; la masse, séchée lentement à 25-30°, est pulvérisée, tamisée et épuisée au Soxhlet à l'aide de 150 cc. de tétrachlorure de carbone. L'extraction demande 10 à 12 heures. Le dissolvant, évaporé au bain-marie, laisse un résidu peu coloré, qui, repris par l'eau bouillante, abandonne la caféine blanche et cristallisée.

Ce procédé peut s'appliquer au café vert.

Pour doser la caféine et la théobromine dans l'extrait fluide de kola, on concentre 20 gr. de produit au bain-marie jusqu'à réduction de moitié; on ajoute 15 gr. de magnésie; on dessèche comme ci-dessus, et l'on épuise avec 150 gr. de tétrachlorure de carbone pendant 12 heures.

L'évaporation du dissolvant donne la caféine. Le produit est

alors épuisé par 150 gr. de chloroforme pendant 6 heures ; le chloroforme étant évaporé, on obtient, comme résidu, la théobromine impure, qu'on peut purifier par cristallisation à l'eau bouillante.

A. D.

Solubilité du bichromate de sodium dans l'alcool. — M. REIMITZER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 456). — Le bichromate de potassium est insoluble dans l'alcool ; par contre, les bichromates de sodium et d'ammonium sont assez solubles. En agitant pendant 10 minutes le sel $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$ avec de l'alcool absolu à la température de 19°4, on obtient, après filtration, une solution de 0,8373 de densité, dont 100 cc. contiennent 5,13 de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$. La solution se décompose au bout de quelques minutes, en se troublant et en donnant un précipité brun ; le liquide prend après quelque temps une odeur d'aldéhyde ; la teneur indiquée n'est donc qu'approximative. Le sel anhydre se dissout également en donnant un liquide jaune-orangé.

Il paraît possible de baser sur cette constatation un procédé de séparation des sels de potassium et de sodium.

Le bichromate de magnésium semble être également un peu soluble dans l'alcool.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

L'industrie de l'azote atmosphérique. — M. A. TOBIANSKY et ALTOFF fils, ingénieur. 1 brochure de 16 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 1 fr. 25. — La question de la production de l'azote nitrique extrait de l'atmosphère a pris, non seulement au point de vue économique général, mais encore au point de vue financier actuel, une importance considérable.

Des capitaux français énormes sont engagés en Suède, en Norvège, en Suisse, en France et en Italie, dans ces industries.

Des ingénieurs français, des constructeurs français, et même des inventeurs, sont intéressés à leur développement. Nous citerons, par exemple, les machines si ingénieuses de M. Georges Claude pour la fabrication, par le froid, de l'oxygène et sa séparation de l'azote.

De plus, une Compagnie anglaise, dans laquelle des capitaux français sont directement et indirectement engagés, a acquis le monopole du procédé Ostwald pour la fabrication de l'acide nitrique et des nitrates. En cas de guerre, la production de ces corps, bases des explosifs, ne serait plus dépendante des fournisseurs habituels, les Compagnies du Chili. L'Angleterre, par exemple, pourrait bien plus aisément s'assurer l'importation des produits nitrés des pays scandinaves, qui sont plus rapprochés des points de concentration de sa flotte et dont les usines sont complètement entre ses mains. Il en serait de même pour la France avec ses installations des Alpes.

L'apprêt des tissus de laine peignée, par HENRI LAGACHE, ingénieur civil, professeur à l'École nationale des arts industriels de Roubaix. 1 vol. de 438 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, Quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 18 fr. — M. Lagache a tenté d'expliquer, dans cet ouvrage, les opérations essentielles de l'apprêt et d'en faire une théorie permettant d'améliorer les résultats obtenus, et même d'arriver à des méthodes nouvelles, car il montre que des pratiques anciennes ont été supprimées, alors qu'elles méritaient d'être étudiées de plus près.

L'apprêteur est, encore de nos jours, considéré comme un routinier. Ce qui fait son habileté, c'est la sensibilité et la délicatesse de son toucher, qui lui permettent de juger ce qui manque à une étoffe pour lui donner la main demandée. Cette habileté professionnelle sera toujours nécessaire, et elle ne pourra s'acquérir qu'en travaillant et en manipulant un grand nombre de tissus dans les ateliers, puis en déterminant, par la manutention, les modifications apportées par les différents traitements appliqués. Un bon apprêteur devrait commencer à se former dans les triages de laine ; il apprendra ainsi à discerner les diverses variétés de laines par le tact et par d'autres caractères physiques dont la connaissance fait la réputation des bons acheteurs.

En dehors de la question des opérations proprement dites, il en est une autre qui doit attirer l'attention de l'apprêteur et dont l'importance est telle qu'elle prime souvent la première : c'est celle de l'organisation intérieure de l'usine et de l'amélioration du rendement des machines. Les usines d'apprêt emploient, en effet, un matériel très compliqué, qui exige une consommation énorme de vapeur, soit pour le chauffage proprement dit, soit pour le traitement lui-même. Il en résulte que les directeurs de tels établissements doivent être aussi des ingénieurs habiles, sachant tirer de toute machine le meilleur résultat possible. Or, des expériences nombreuses, des déterminations de prix de revient, des essais comparatifs ont été faits dans diverses circonstances et ont donné lieu à des rapports disséminés dans différentes publications.

M. Lagache a rassemblé tous ces documents, jugeant qu'on pourrait d'abord tirer des indications précieuses des essais exécutés.

Il a aussi insisté sur la construction des machines et sur la constitution des organes qui servent à régler les appareils. Bien souvent, en effet, on voit, dans les usines, employer un métier d'une manière peu rationnelle, précisément parce que l'apprêteur ne connaît pas assez le principe qui se trouve appliqué.

L'auteur a enfin évité, autant que possible, de donner des formules toutes préparées sur les procédés d'apprêt, car le travail varie selon les circonstances, la nature et la texture du tissu écriu comme celles du tissu fini.

Tables de corrections alcoométriques ou de richesse en alcool des spiritueux et alcools, calculées de 1 à 100 degrés par dixièmes de degré de l'alcoomètre, par demi degré de 0 à 30° de température, par J. DUJARDIN. (Chez l'auteur, 24, rue Pavée, Paris). Prix franco broché : 5 fr. 50. — Tous ceux qui font usage de l'alcoomètre,

qu'il soit fractionné en demi, en cinquième ou en dixième de degré, connaissent les difficultés et les causes d'erreurs occasion-

INDICATIONS DE L'ALCOOMETRE

TEMPERATURE	INDICATIONS DE L'ALCOOMETRE									
	72.00	72.10	72.20	72.30	72.40	72.50	72.60	72.70	72.80	72.90
15.5	71.80	71.90	72.00	72.10	72.20	72.30	72.40	72.50	72.60	72.70
16	71.80	71.70	71.80	71.90	72.00	72.10	72.20	72.30	72.40	72.50
16.5	71.40	71.50	71.60	71.70	71.80	71.90	72.00	72.10	72.20	72.30
17	71.20	71.30	71.40	71.50	71.60	71.70	71.80	71.90	72.00	72.10
17.5	71.00	71.10	71.20	71.30	71.40	71.50	71.60	71.70	71.80	71.90
18	70.80	70.90	71.00	71.10	71.20	71.30	71.40	71.50	71.60	71.70
18.5	70.05	70.75	70.85	70.95	71.05	71.15	71.25	71.35	71.45	71.55
19	70.50	70.60	70.70	70.80	70.90	71.00	71.10	71.20	71.30	71.40
19.5	70.30	70.40	70.50	70.60	70.70	70.80	70.90	71.00	71.10	71.20
20	70.10	70.20	70.30	70.40	70.50	70.60	70.70	70.80	70.90	71.00
20.5	69.90	70.00	70.10	70.20	70.30	70.40	70.50	70.60	70.70	70.80
21	69.70	69.80	69.90	70.00	70.10	70.20	70.30	70.40	70.50	70.60
21.5	69.50	69.60	69.70	69.80	69.90	70.00	70.10	70.20	70.30	70.40
22	69.30	69.40	69.50	69.60	69.70	69.80	69.90	70.00	70.10	70.20
22.5	69.10	69.20	69.31	69.41	69.52	69.62	69.73	69.83	69.94	70.04
23	68.90	69.01	69.12	69.23	69.34	69.45	69.56	69.67	69.78	69.89
23.5	68.70	68.81	68.92	69.03	69.14	69.25	69.36	69.47	69.58	69.69
24	68.50	68.61	68.72	68.83	68.94	69.05	69.16	69.27	69.38	69.49
24.5	68.30	68.41	68.52	68.63	68.74	68.85	68.96	69.07	69.18	69.29
25	68.10	68.21	68.32	68.43	68.54	68.65	68.76	68.87	68.98	69.09
25.5	67.90	68.01	68.12	68.23	68.34	68.45	68.56	68.67	68.78	68.89
26	67.70	67.81	67.92	68.03	68.14	68.25	68.36	68.47	68.58	68.69
26.5	67.50	67.61	67.72	67.83	67.94	68.05	68.16	68.27	68.38	68.49
27	67.30	67.41	67.52	67.63	67.74	67.85	67.96	68.07	68.18	68.29
27.5	67.15	67.26	67.36	67.46	67.57	67.67	67.78	67.88	67.99	68.10
28	67.00	67.10	67.20	67.30	67.40	67.50	67.60	67.70	67.80	67.90
28.5	66.80	66.90	67.01	67.11	67.22	67.32	67.43	67.53	67.64	67.74
29	66.60	66.71	66.82	66.93	67.04	67.15	67.26	67.37	67.48	67.59
29.5	66.40	66.51	66.62	66.73	66.84	66.95	67.06	67.17	67.28	67.39
30	66.20	66.31	66.42	66.53	66.64	66.75	66.86	66.97	67.08	67.19

La figure ci-dessus représente en réduction une des tables de ce travail.

Fabrication et raffinage des huiles végétales. —

Deuxième édition entièrement refondue, par J. FRITSCH, ingénieur-chimiste, 1 vol. de 710 pages. (H. Desforges, éditeur, 29, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 18 fr. — Depuis la publication de la première édition de cet ouvrage, l'industrie des corps gras n'a cessé de poursuivre sa marche ascendante. De nouvelles usines ont été créées, d'autres ont renforcé et amélioré leurs moyens de production, enfin beaucoup d'entre elles ont adopté les appareils anglo-américains et en ont immédiatement apprécié les avantages.

Pour rester en harmonie avec l'état actuel de cette industrie, l'auteur a repris une à une les monographies des huiles en insistant plus spécialement sur celles qui présentent le plus d'importance et en ajoutant la description des nouvelles plantes oléagineuses récemment découvertes.

Les chapitres concernant les propriétés générales des huiles, leur extraction et l'outillage employé ont reçu également de nombreuses additions et modifications.

De toutes les opérations de l'huilerie, le raffinage est une des plus complexes. C'est pourquoi cette partie du travail de M. Fritsch a reçu d'assez grands développements. On y trouvera de nombreux renseigne-

ments inédits, tant au point de vue du traitement par les réactifs chimiques qu'à celui de la filtration, notamment des huiles comestibles.

Les résidus laissés par les différentes graines oléagineuses traitées constituent un facteur important dans l'exploitation d'une huilerie. Les fabricants ont donc intérêt à connaître non seulement leur composition chimique, mais encore leur coefficient d'utilisation à la ferme, soit comme engrais, soit pour l'alimentation du bétail. Aussi a-t-on donné pour ces résidus le plus de renseignements possibles.

Ce *Traité* est actuellement le plus complet du genre en langue française.

Annuaire de la Station agronomique de l'Etat belge, à Gembloux, vol. II, année 1913. 1 vol. de 383 pages. (Misch et Thron, éditeurs, 126, rue Royale, Bruxelles). — Les travaux publiés dans cet annuaire sont : 1^o Station de chimie et de physique agricoles : les travaux de MM. Grégoire, Hendrick et Carpiaux sur l'acidité des terres, le dosage de l'acide oxalique, l'étude du tourteau de sésame, la contamination des eaux par la combustion de la tourbe, le dosage du sucre dans la betterave. 2^o Station laitière : les travaux de MM. Marcas et Huyge sur les machines à traire, les écrémeuses, le dosage du beurre dans le lait. 3^o Station entomologique : le rapport de M. Poskin sur les travaux de la station. 4^o Station phytopathologique : le rapport de M. Marchal sur les travaux de la station.

Annuaire du Bureau des longitudes pour l'année 1914. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. 50. — Ce Recueil a été, cette année, entièrement remis à jour en ce qui concerne les tableaux relatifs à la physique et à la chimie.

Cet ouvrage ne se trouvera pas seulement sur la table du technicien, du physicien, du mathématicien ; chacun voudra le consulter pour avoir sous les yeux la liste des constantes usuelles, et aussi pour lire les intéressantes notices de cette année : celle de M. Bigourdan, sur le jour et ses divisions, sur les fuseaux horaires et sur la Conférence internationale de l'heure, et celle de M. P. Hatt, sur la déformation des images par les lunettes.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

L'Association française du froid vient de publier le programme du 3^e *Congrès français du froid* qui doit avoir lieu à Reims au mois d'octobre prochain. Les travaux du Congrès seront répartis entre six sections, qui étudieront spécialement les questions suivantes :

1^{re} Section : *Gaz liquéfiés et matériel frigorifique.*

La courbe des densités de l'azote.

Les machines frigorifiques à vapeur d'eau.

Etude des différentes méthodes d'essai des machines frigorifiques.
Etude des principales méthodes actuellement employées pour mesurer la conductibilité thermique des isolants. Critique des principaux isolants utilisés.

2^e Section : Applications du froid à l'alimentation et à l'agriculture.

Etat de la question des abattoirs régionaux.
Les procédés frigorifiques et le ravitaillement des armées.
Applications du froid dans les industries de la pêche (étude du procédé Oltesen).
Les entrepôts frigorifiques dans les ports de pêche.
Applications du froid à l'œnologie et à la cidrerie.

3^e Section : Applications du froid à l'industrie.

Applications du froid dans l'industrie des hauts fourneaux.
De l'emploi des gaz naturels et du traitement de ces derniers par la compression ou la réfrigération en vue d'en tirer des essences légères.
Refroidissement des électro-aimants ultra-puissants.

4^e Section : Transports frigorifiques.

Recherche des denrées susceptibles de fournir un frêt frigorifique sur les lignes de l'Ouest-Etat où circulent régulièrement en été des wagons frigorifiques.
Etat des transports frigorifiques par terre en France en 1914.
Nécessités frigorifiques du commerce des denrées périssables entre les Colonies françaises de l'Afrique du Nord et l'Europe.
Les transports frigorifiques entre la France et l'Egypte.
Transports frigorifiques de la viande entre les Colonies françaises et la France.

5^e Section : Législation et enseignement.

La législation des abattoirs : droits et obligations des municipalités.
Législation concernant les importations des viandes coloniales en France.
Etendue de l'autorité municipale en matière d'inspection sanitaire des denrées alimentaires.
Droits d'octroi sur la glace.
Programme du froid dans l'enseignement secondaire.

6^e Section : Applications du froid à l'hygiène et à la médecine.

Les applications du froid dans les hôpitaux.
Le froid en thérapeutique.
Valeur hygiénique des viandes frigorifiées.
Les personnes qui auraient des communications à présenter au Congrès sont priées de vouloir bien remettre leur manuscrit *avant le 1^{er} juillet* au siège de l'Association française du froid, 9, avenue Carnot, où les adhésions sont reçues. Le droit d'inscription au Congrès est de *15 francs* pour les personnes étrangères à l'Association française du Froid.

ERRATA

Dans le titre de l'article : *Dosage de l'azote dans les nitrates et les nitrocelluloses*, qui a paru dans le n° d'avril dernier, p. 129, lire : *P. Loriette*, au lieu de : *H. Loriette*.

Dans le même article, p. 131, le renvoi (3) doit être placé à la dernière ligne de la page, après la phrase : *une opération de ce genre devient très risquée*, au lieu d'être placé après la phrase : *si l'on prend les précautions indiquées ci-dessus*.

Dans le même article, p. 134, supprimer le signe — qui précède chacun des nombres placés dans la colonne $v' - v$, qui se trouve dans le milieu du tableau.

Dans le même article et dans le même tableau de la page 134, dans la colonne intitulée : *volume théorique v' d'AzO (sec et ramené à 0° et à 760 millim.)*, lire, pour le premier nombre de la colonne : 146cc.9, au lieu de 116cc.9.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON ACHÈTERAIT matériel de laboratoire d'occasion. Faire offres à M. Guillard, 108, Cours Vitton, Lyon.

ON DEMANDE A ACHETER d'occasion : Balance, four à moufle, étuve. Adresser offres à R. E., chimiste, 13 A, rue Brémontier, à Rouen.

A VENDRE collection complète du *Moniteur scientifique* Quesneville (1857 à 1912), relié et en parfait état. — S'adresser à M. Rocques, 6, place Voltaire.

A CÉDER d'urgence laboratoire d'expertises chimiques et de recherches du docteur Evéque, situé au centre de Lyon, avec le matériel et le mobilier. — Pour tous renseignements, s'adresser à M. Combes, 14, quai de la Pêcherie, Lyon.

Le Gerant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Essais de réduction du phosphate disodique par le courant alternatif (1),

par MM. P. WENGER et L. HEINEN.

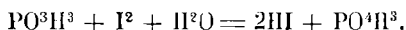
Les essais que nous indiquons ici ont été exécutés à la suite de ceux déjà relatés dans ce Recueil (2).

Nous renvoyons à ces deux articles pour tout ce qui concerne l'appareillage et le mode opératoire.

Des essais qualitatifs nous ayant démontré que le courant alternatif possède le pouvoir de réduire à l'état de phosphite de sodium le phosphate disodique en solution acide, il nous a paru intéressant de connaître la quantité du phosphate réduit, et cela en fonction des différents facteurs qui peuvent intervenir au cours de l'expérience.

Pour cela, il était indispensable d'avoir une méthode exacte de dosage des phosphites formés après les essais. La méthode de Ruppel Finck (3) nous a donné entière satisfaction en permettant le dosage en présence même de phosphates.

Le principe de cette méthode est le suivant : l'acide phosphoreux est oxydé par l'iode en présence du bicarbonate de sodium :



La matière à analyser est placée dans un flacon avec 0 gr.5 à 1 gr. de bicarbonate de sodium et avec un excès d'iode en solution déci-normale ; on laisse pendant 2 heures dans un lieu obscur, après avoir eu soin de bien boucher le flacon ; l'excès d'iode est ensuite titré par l'hyposulfite de sodium.

Nous avons fait nos recherches en faisant varier : la durée de l'expérience, la température, la concentration de la solution, l'ampérage et la périodicité du courant.

Voici quelques-uns des résultats obtenus avec les électrodes de cuivre. Les quantités portées sur le tableau indiquent la quantité de phosphate de soude transformé en phosphite :

1° En fonction de la durée.

Solution de phosphate disodique à 1 p.100.

Température 18° ; 0,4 ampère ; 47 périodes.

(1) Travail exécuté au Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève (Directeur : Prof. L. Duparc).

(2) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 202 et 321.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, n° 30, p. 714.

A. — ELECTRODES ROTATIVES.

Durée	Phosphate réduit	Phosphate réduit
1 heure . . .	0gr.0104	1,05 p.100
2 heures . . .	0gr.0262	2,63 »
3 heures . . .	0gr.0442	4,43 »
4 heures . . .	0gr.0632	6,33 »
5 heures . . .	0gr.0833	8,34 »

B. — ELECTRODES FIXES.

Durée	Phosphate réduit	Phosphate réduit
1 heure . . .	0gr.0100	1,04 p.100
2 heures . . .	0gr.0259	2,60 »
3 heures . . .	0gr.0428	4,29 »
4 heures . . .	0gr.0613	6,15 »
5 heures . . .	0gr.0806	8,08 »

2° *En fonction de la température.*

Solution de phosphate disodique à 1 p.100.

Durée : 1 heure ; 0,4 ampère ; 47 périodes.

A. — ELECTRODES ROTATIVES.

Température	Phosphate réduit	Phosphate réduit
18°.	0gr.0104	1,05 p.100
40°.	0gr.0449	4,53 »
60°.	0gr.0437	4,42 »
80°.	0gr.0257	2,59 »

B. — ELECTRODES FIXES.

Température	Phosphate réduit	Phosphate réduit
18°.	0gr.0100	1,04 p.100
40°.	0gr.0350	3,54 »
60°.	0gr.0343	3,46 »
80°.	0gr.0246	2,48 »

3° *En fonction de la concentration.*

Température 18° ; durée 1 heure ; 0,4 ampère ; 47 périodes.

A. — ELECTRODES ROTATIVES.

Concentration de la solution	Phosphate réduit	Phosphate réduit
1 p.100 . . .	0gr.0104	1,05 p.100
3 p.100 . . .	0gr.0103	0,34 »
5 p.100 . . .	0gr.0103	0,20 »
10 p.100 . . .	0gr.0100	0,40 »

B. — ELECTRODES FIXES.

Concentration de la solution	Phosphate réduit	Phosphate réduit
1 p.100. . . .	0gr.0100	1,04 p.100
3 p.100. . . .	0gr.0099	0,32 »
5 p.100. . . .	0gr.0099	0,48 »
10 p.100. . . .	0gr.0099	0,09 »

Ces quelques essais montrent que l'action réductrice du courant est bien réelle et qu'elle est même d'une certaine importance ; nous nous proposons d'étudier ce phénomène en prenant d'autres métaux comme électrodes, afin de rechercher si, en se plaçant dans les conditions les plus favorables, il serait possible d'obtenir une réduction totale.

**Dosage rapide de l'acide borique normal
ou introduit dans les substances alimentaires,**

Par MM. GABRIEL BERTRAND et H. AGULHON.

En vue des recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années sur la présence normale et le rôle physiologique du bore chez les êtres vivants, nous avons élaboré deux méthodes de dosage qui peuvent suffire à presque tous les besoins ; la première, volumétrique (1), est d'une grande précision, mais, comme elle exige une prise d'essai renfermant une assez grande quantité de bore, elle ne convient guère que dans les cas où la matière organique analysée est d'origine végétale ; la deuxième, colorimétrique (2), est moins précise, mais, comme elle permet d'opérer sur des quantités de bore extrêmement faibles, comprises entre le dixième et le décimillième de milligramme, elle se prête à l'étude quantitative de cet élément dans les tissus et les liquides de l'organisme animal, tissus et liquides que nous avons montrés, dans nos publications antérieures, comme étant beaucoup plus pauvres en bore que ceux des végétaux (3).

La deuxième méthode diffère encore de la première en ce qu'elle est d'une exécution plus simple et plus rapide ; aussi croyons-nous pouvoir la préconiser d'une façon tout à fait spéciale dans l'analyse des substances alimentaires.

Ignorant la présence constante du bore sous forme de borate ou d'autre combinaison dans les cellules vivantes, on a générale-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 89.
 (2) *Annales de chimie analytique*, 1914, p.
 (3) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 60.

ment admis que l'acide borique trouvé dans les cendres des substances alimentaires tirées des plantes ou des animaux provenant d'une introduction volontaire, à titre d'antiseptique, et, comme le dosage de l'acide borique présentait de grandes difficultés, on s'est presque toujours contenté de la seule recherche qualitative ; il en est résulté que, jusqu'ici, la décision des chimistes-experts a dépendu à peu près exclusivement du degré plus ou moins grand de sensibilité de la méthode qualitative dont ils se sont servis. On ne peut plus se contenter d'opérer ainsi : l'acide borique est devenu trop facile à déceler ; il faut absolument en effectuer le dosage. En suivant la méthode que nous avons décrite dernièrement (méthode colorimétrique), on y arrivera en quelques heures et avec une approximation très suffisante pour ne plus confondre l'acide borique contenu normalement dans les cendres avec celui qui aurait pu être introduit dans la substance alimentaire comme antiseptique (1). Le tableau ci-dessous donne les chiffres que nous avons obtenus en appliquant cette méthode à quelques substances alimentaires, choisies surtout parmi celles qui sont susceptibles d'être mises en conserves (2).

	Mat. sèche p. 100	Poids sec analysé	Bo trouvé en mgr.	Bo en mgr. par kilo sec	Ac. borique en mgr. par kilo	
					sec	rais
Abricot (chair) . . .	13,4	0,5	0,01	20,0	112,6	14,7
Abricots secs de Californie . . .	75,8	0,5	0,005	10,0	56,3	42,7
Cerises (chair) . . .	18,6	0,5	0,01	20,0	112,6	19,9
Figues fraîches noires	24,4	0,5	0,01	20,0	112,6	27,5
Figues sèches.	81,0	0,5	0,005	10,0	56,3	45,5
Fraises (Héricart). . .	6,0	0,5	0,01	20,0	112,6	6,7
Fraises des bois . . .	14,5	0,5	0,005	10,0	56,3	8,2
Pêche (chair)	9,5	0,5	0,01	20,0	112,6	10,7
Poire (beurré)	18,1	1,0	0,005	5,0	28,15	5,1
Poire (d'Angle- terre)	15,6	1,0	0,01	10,0	56,3	8,8
Pomme (reinette grise)	13,8	1,0	0,005	5,0	28,15	3,9
Pomme (reinette de Canada)	12,2	1,0	0,01	10,0	56,3	6,9

(1) Pour faire les dosages directement en acide borique, on prendra, comme solution n° 1, une solution de 0 gr.500 d'acide borique pur, séché à 35° dans le vide sur SO_4H_2 , dans un litre d'eau. Un cc. de cette solution renferme 0 milligr.5 de $\text{Bo}(\text{OH})_3$.

(2) Il est intéressant de comparer ces résultats avec certains de ceux qui ont été obtenus par d'autres méthodes plus exactes, mais plus compliquées et exigeant une grande quantité de matière, notamment avec ceux de Jay et Dupasquier (*Bull. Soc. Chim.* (3^e Série), t. 13, 1895, p. 877 et t. 15, 1896, p. 33). On constatera que les proportions d'acide borique trouvées dans les végétaux sont absolument du même ordre de grandeur.

	Mat. sèche p. 100	Poids sec analyse	Bo trouvé en mgr.	Bo en mgr. par kilo sec	Ac. borique en mgr. par kilo	
					sec	frais
Prunes noires (chair)	14,5	0,5	0,005	10,0	56,3	8,1
Pruniaux (chair).	60,8	0,5	0,01	20,0	112,6	68,5
Raisin blanc I.	18,0	0,5	0,005	10,0	56,3	10,1
— II.	20,7	1,0	0,01	10,0	56,3	11,6
Raisin noir I.	16,0	0,5	0,02	40,0	225,2	36,0
— II.	20,0	1,0	0,01	10,0	56,3	11,3
Carottes	8,9	0,5	0,01	20,0	112,6	10,0
Cornichons	4,5	1,0	0,01	10,0	56,3	2,5
Haricots verts.	8,0	0,5	0,01	20,0	112,6	9,0
— écosés						
frais	45,6	0,5	0,005	10,0	56,3	25,7
Haricots écosés						
secs	»	1,0	0,01	10,0	56,3	»
Lentilles sèches	»	1,0	0,005	5,0	28,1	»
Navets	5,3	0,5	0,01	20,0	112,6	6,0
Oignons	12,6	0,5	0,01	20,0	112,6	14,2
Pois frais écosés.	23,3	0,5	0,005	10,0	56,3	13,1
Pommes de terre						
(épluchées)	23,8	1,0	0,002	2,0	11,2	2,7
Tomates.	6,14	0,5	0,005	10,0	56,3	3,4
Blé, grain entier I.	»	1,0	0,001	} 1,0	5,6	»
— II.	»	0,65	0,01			
Blé, son.	»	0,5	0,001	1,5	8,6	»
Blé, farine	»	1,0	0,0005	0,5	2,8	»
Sel gris.	»	5,0	0,01	2,0	11,3	»
Sel fin (1)	»	5,0	0,008	1,6	9,0	»
Lapin (muscle)	27,9	10,0	0,001	} 0,1	0,56	0,16
— »	»	20,0	0,002			
Cheval (muscle)	25,0	10,0	0,0005	0,05	0,28	0,07
Bœuf (langue)	22,6	25,0	0,0005	0,02	0,11	0,025
Pigeon (muscle)	»	20,0	0,001	0,05	0,28	»
Langouste (muscle)	21,9	5,0	0,01	2,0	11,26	2,46
Ouf de poule (blanc)	13,5	10,0	0,01	1,0	5,63	0,79
Ouf de poule (jaune)	50,0	30,0	0,0005	0,016	0,09	0,045
Lait de vache (2).	»	50 cc.	0,01	»	»	1,1

par litre

Ajoutons en terminant qu'il est nécessaire, dans l'emploi de notre méthode colorimétrique, de passer par la distillation du borate de méthyle ; non seulement le dosage acquiert, de ce fait,

(1) Nous avons dosé, par la même méthode, l'acide borique contenu dans l'eau de mer. Nous avons trouvé 56 milligr.3 d'acide borique par litre pour une eau provenant de la Méditerranée, ce qui correspond à 10 milligr. de bore.

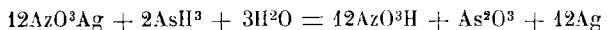
(2) On trouvera des dosages d'acide borique dans d'autres espèces d'œufs et de laits dans un de nos mémoires antérieurs (*Bull. Soc. Chim.* (4^e série), p. 13, 1913, p. 824).

un caractère de garantie, qu'on ne saurait négliger, mais, si l'on supprimait cette distillation pour opérer le dosage colorimétrique directement sur les cendres, la zone du papier de curcuma colorée en rouge n'aurait plus qu'une délimitation imprécise et perdrait sa proportionnalité. Simplifiée à ce point, la méthode n'aurait plus qu'une valeur qualitative.

Méthode de dosage de traces d'arsenic de l'ordre du millième de milligramme,

Par MM. L. MOREAU et E. VINET.

Principe de la méthode. — La méthode de dosage de l'arsenic que nous avons exposée (1) et qui est basée sur la réaction suivante :

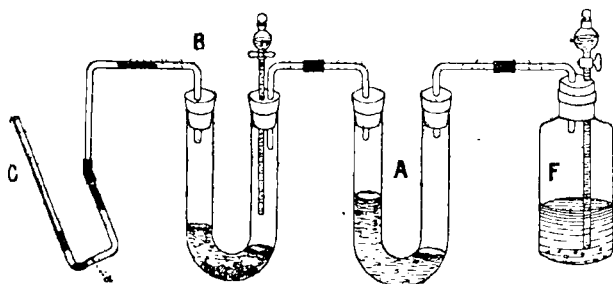


ne peut être employée pour doser des quantités de ce corps de l'ordre du millième de milligramme. En utilisant la même réaction, nous avons songé, pour évaluer un poids très petit d'argent, à faire déposer ce métal sur la paroi d'un tube, sous forme d'un anneau adhérent dont on peut apprécier la valeur par comparaison avec des anneaux types obtenus en introduisant dans l'appareil, à l'état d'arséniate de soude, des quantités d'arsenic de 1/2, 1, 2, 3, ... millièmes de milligramme, et en se plaçant toujours dans des conditions rigoureusement identiques. D'après la réaction précédente, 1 d'arsenic est représenté par un poids d'argent de 8,64 ; de là une grande sensibilité de la méthode. Si l'on opère comme on va le voir, les résultats sont constants, et la totalité de l'argent déplacé d'une solution de nitrate d'argent par AsH^3 se dépose sur la paroi du tube ; le liquide, en effet, ne présente, en fin d'opération, ni coloration, ni précipité.

Les réactifs, fournis cependant comme très purs, peuvent encore, sous un poids un peu fort (10 gr. à 15 gr. pour le zinc), donner des anneaux très appréciables, dus soit à des traces d'arsenic (anneau d'argent), soit à des traces de sulfure (anneau de sulfure d'argent). Mais nous n'employons qu'une petite quantité de zinc (0gr.5) et d'acide sulfurique pour déplacer des traces d'arsenic. Nous entraînons la totalité de AsH^3 formé en utilisant un courant d'hydrogène purifié par son passage dans une solution de nitrate d'argent.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 346. — On connaît les remarquables travaux de M. Armand Gautier et de M. Gabriel Bertrand sur la recherche de minimes quantités d'arsenic. Ces savants observent, dans leurs déterminations, des dépôts d'arsenic ; on va voir que nous observons des dépôts d'argent.

Description de l'appareil. — L'appareil, très simple, comprend : 1° un flacon F, de 150 cc. environ, dans lequel on produit de l'hydrogène; ce flacon est relié à un tube laveur A, en forme d'U, contenant 10 cc. d'une solution étendue de nitrate d'argent; 2° un second tube en U, B, de 1 centim. de diamètre



intérieur et de 14 à 15 centim. de hauteur totale, dans lequel se produit l'hydrogène arsénié; l'une des branches de ce tube est reliée à A et porte une ampoule avec robinet, terminée par un tube capillaire pour l'introduction du liquide qui contient, sous un petit volume, l'arsenic; 3° un tube C (1) deux fois coudé, de 0centim.5 de diamètre intérieur, à branches un peu écartées (3 à 4 centim. d'écartement) et inégales (7 centim. et 15 centim. environ de longueur), dans lequel se forme l'anneau; la plus petite branche, munie, vers son extrémité, d'un tampon de coton hydrophile, bien sec, est reliée par un caoutchouc à un tube coudé également muni d'un tampon de coton et communiquant avec l'appareil producteur d'hydrogène arsénié; dans la branche libre de C, on place un fil de verre étiré, qui s'appuie sur le bord du tube par une de ses extrémités recourbée et qui est destiné à empêcher de s'échapper le liquide entraîné par le gaz.

Mode opératoire. — On chasse l'air de l'appareil par un courant d'hydrogène purifié. Après 10 minutes, on introduit dans le tube C, convenablement incliné, 0cc.5 environ d'une solution légèrement acétiifiée de nitrate d'argent N/10.

Dans le tube B, où l'on a mis au préalable 0gr.5 de zinc pur fraîchement platiné et quelques gouttes d'eau distillée, on fait tomber peu à peu 0cc.5 de SO^2H^2 au cinquième. Les dégagements gazeux obtenus en F et B sont réglés de façon à donner en C de 15 à 20 bulles à la minute. On laisse ainsi marcher l'appa-

(1) Ce tube est lavé à l'eau régale, à l'eau, puis à l'alcool et séché. Pour obtenir de beaux anneaux, la solution de nitrate d'argent doit bien mouiller la paroi.

reil pendant 10 minutes environ, pour vérifier la pureté des réactifs, qui ne doivent pas, au bout de ce temps, donner un anneau bien visible ; puis on introduit goutte à goutte, en B, le liquide contenant le produit à essayer. On lave à plusieurs reprises avec quelques cc. de SO_4H^2 au cinquième.

La solution de nitrate d'argent du tube C, sans cesse refoulée par le gaz, revient après chaque bulle vers un point α sans le dépasser. C'est là que se forme l'anneau d'argent, qui présente en ce point son maximum d'intensité et qui va en se dégradant du côté de la sortie du gaz. Le dégagement du gaz doit être continu pour que l'anneau ne soit pas submergé et disloqué. Au bout de 5 minutes, l'anneau est, en général, bien visible. A mesure qu'il prend de l'importance, on incline très légèrement le tube, de manière à étendre cet anneau en longueur vers la sortie. Lorsque la quantité d'arsenic introduite dans l'appareil dépasse 0milligr.005, on peut, avec un peu d'habitude, faire plusieurs anneaux correspondant chacun, par exemple, à 0milligr.002 d'arsenic, ou bien encore, ce qui est préférable, diluer la solution.

Pour s'assurer que l'opération est terminée (généralement au bout d'une heure), on incline le tube C, de manière à faire affleurer le liquide en deçà de l'anneau d'argent obtenu ; on ne doit pas, après 15 minutes, observer la formation d'un nouvel anneau appréciable. On détache alors le tube C avec précaution, en évitant que le liquide vienne mouiller l'anneau ; on le laisse égoutter à l'abri de la lumière ; on achève de le sécher à l'aide d'un petit tampon de coton hydrophile, et l'on peut ensuite le conserver. On attend de préférence au lendemain pour comparer aux anneaux types l'anneau obtenu, qui noircit et prend plus d'éclat avec le temps.

La méthode que nous venons d'exposer est susceptible d'applications diverses.

L'*hydrogène antimonié* donne, dans des conditions semblables, des anneaux d'antimoniure d'argent tout de suite d'un noir très foncé, sans éclat métallique, qu'on ne peut confondre avec les anneaux d'argent, qui sont de couleur moins foncée et ont un bel éclat métallique.

L'*hydrogène sulfuré* (dont on n'a pas à se préoccuper dans la recherche de l'arsenic, puisqu'il est éliminé dans la préparation de l'échantillon, traité aux acides) donne des anneaux de sulfure d'argent, de couleur jaunâtre au début, devenant gris-brun, à la longue, ayant l'éclat métallique et faciles à distinguer des précédents.

Sur la composition et la valeur alimentaire des germes frais de Soja hispida,

Par M. P. MOLLIEUX,

Chimiste-biologiste au Laboratoire des eaux d'alimentation
de la Ville de Paris.

Si l'étude de la composition de la graine de soja au point de vue alimentaire et de la plante elle-même pour son utilisation fourragère a fait l'objet de nombreux travaux, il n'a pas encore été fait, à notre connaissance, de recherches se rapportant à la composition et à la valeur nutritive des germes frais, tels qu'on les trouve dans le commerce à l'heure actuelle, et qui paraissent devoir prendre rang parmi les légumes exotiques vendus d'une façon courante sur le marché parisien.

Nos analyses ont porté sur les germes frais, tels qu'ils sont vendus et consommés; ce légume ne comporte pas, en effet, de déchets et est utilisé en totalité après un simple lavage à l'eau.

Les chiffres qui figurent dans cette note résultent de la moyenne des analyses de huit échantillons pris chez divers détaillants à des époques différentes.

Il n'y a, d'ailleurs, que de faibles variations dans la composition de ce produit; ces variations portent surtout sur sa teneur en eau, qui est d'autant plus faible que le produit a été exposé plus longtemps à l'air et que, par conséquent, il est plus ancien. Au cours de nos expériences, nous avons constaté qu'il pouvait se conserver sans altération en lieu frais pendant une semaine.

100 germes pèsent 20 gr.70.

La composition centésimale de ces germes frais est la suivante :

Eau	93,37 p.100
Matières minérales	0,38 »
Matières azotées	2,34 »
Matières grasses	0,03 »
Hydrates de carbone.	3,88 »

Les matières azotées se répartissent ainsi :

Matières azotées albuminoïdes . . .	0,86 »
Matières azotées non albuminoïdes .	1,48 »

Les dosages d'azote ont été effectués par le procédé Kjeldahl ; nous avons obtenu les matières albuminoïdes par coagulation à l'aide de l'eau bouillante acidulée avec 1 p.100 d'acide acétique ; les matières non albuminoïdes ont été dosées sur les liquides

de lavage convenablement évaporés. Nous avons employé le coefficient de 6,25 pour transformer l'azote en matières azotées.

Parmi les hydrates de carbone, nous avons constaté la présence de 0,63p.100 de cellulose.

Nous avons épuisé par l'éther et par l'alcool les germes séchés et moulus ; le résidu a été traité à l'ébullition avec les acides et les alcalis étendus.

Sucres totaux exprimés en glucose (après interversion) 1,50.

Sucres réducteurs (avant interversion) 0,66.

Les sucres ont été extraits par l'alcool fort et titrés par la liqueur cupro-potassique avant et après interversion.

Les matières grasses ont été extraites par la benzine, qu'on doit, dans ce cas, préférer à l'éther, qui dissout d'autres corps que les grasses.

Des chiffres qui précèdent, et sachant que :

100 gr. de matières minérales ingérées fournissent 75 gr. de matières utilisables ;

100 gr. de matières azotées ingérées en fournissent 84 gr. ;

100 gr. de matières grasses ingérées en fournissent 90 gr. ;

100 gr. d'hydrates de carbone ingérés en fournissent 97 gr. ;

nous pouvons déduire la quantité de matières digérées utilisables pour 100 gr. de soja.

Matières minérales	0,285
Matières azotées	1,966
Matières grasses	0,027
Hydrates de carbone	3,764

En admettant que :

1 gr. de matières azotées produise 4 calories 4

1 gr. de matières grasses produise 9 calories 4

1 gr. d'hydrates de carbone produise 4 calories 1.

nous aurons, étant donnés les chiffres ci-dessus :

8 calories 65 pour les matières azotées

0 » 25 pour les matières grasses

45 » 43 pour les hydrates de carbone.

Soit un total de 24 calories 33 pour 100 gr. de germes ingérés.

Si nous les exprimons en unités nutritives, en adoptant les coefficients de :

1 pour 1 gr. d'hydrates de carbone

1,07 pour 1 gr. de matières azotées

2,29 pour 1 gr. de matières grasses.

Nous obtiendrons :

2 unités 104 pour les matières azotées

0 » 062 pour les matières grasses

3 » 764 pour les hydrates de carbone.

Soit un total de 5 unités nutritives 93 pour 100 gr. ingérés.

Enfin, si nous établissons la relation des unités nutritives utilisables, c'est-à-dire le rapport qui existe entre les unités de matières azotées et les unités d'hydrates de carbone et de matières grasses réunies, nous obtenons 1 de matières azotées pour 1,81 des deux autres matières.

Les données qui précèdent nous éclairent sur la valeur nutritive des germes de soja et montrent que cet aliment végétal peut être placé à côté des asperges et des endives, auxquels nous les comparons ci-dessous :

	Soja	Asperges	Endives
Calories	24,33	23,45	24,80
Unités nutritives. . .	5,93	5,71	6,06

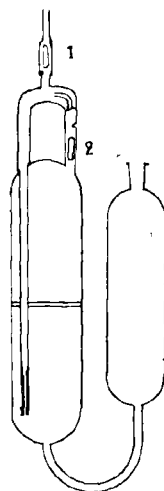
De plus, à prix égal, le soja ne comporte pas de déchet.

Appareil à absorption pour l'analyse des gaz.

Par M. E. MAUGUIN.

L'absorption de l'oxygène et de l'oxyde de carbone dans les appareils d'Orsat étant lente à cause du faible contact existant entre le gaz et le réactif, on a été conduit à construire des appareils dans lesquels on rend ce contact plus intime par un barbotage prolongé. On connaît, à cet effet : 1^o les appareils de Haukus et de Heinz, dans lesquels on produit ce barbotage par la manœuvre d'un robinet de forme spéciale ; 2^o les appareils à fonctionnement automatique de Preuss et Kleine, qui possèdent certains inconvénients au point de vue soit de leur construction, soit de leur fonctionnement.

L'appareil représenté par la figure ci-contre, qui me sert depuis plus d'un an, est d'une construction facile ; il fonctionne automatiquement et possède l'avantage d'empêcher l'entrée du réactif dans la rampe ou dans le mesureur de l'appareil. Son fonctionnement est bien simple : lorsqu'on envoie dans cet appareil le gaz mesuré, les soupapes 1 et 2 sont abaissées, et le gaz est obligé de traverser en très fines bulles la colonne de réactif et de rester en contact avec des débris de verre (1)



(1) Non représentés sur la figure.

imprégnés de réactif jusqu'à ce qu'il soit introduit en totalité. Par aspiration, la soupape 2 est soulevée; le gaz passe dans le mesureur, puis le réactif soulève finalement la soupape 1, qui ferme toute communication entre le récipient et le mesureur.

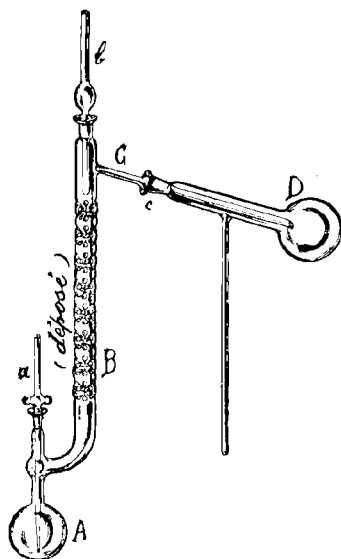
En remplaçant par des appareils de ce genre les laveurs d'Orsat, on augmente de beaucoup la rapidité, la valeur et la facilité de l'analyse.

(On peut se procurer cet appareil chez M. Goulon, constructeur, 29, rue de Marseille, à Lyon).

Appareil rodé pour la distillation dans le vide des corps qui attaquent le liège,

Par M. HENRI VIGREUX.

L'appareil représenté par la figure ci-contre se compose, comme tous les appareils de distillation, d'un ballon A, d'une colonne à distiller B, d'une tubulure C et d'un ballon D, dans lequel se condense le distillatum.



Son originalité consiste en ce que toutes les connexions sont rodées. La partie rodée *a* se prolonge par une pointe effilée fonctionnant comme rentrée d'air. La tige de verre dans laquelle la pointe est prise est suffisamment longue pour qu'elle puisse être étirée un grand nombre de fois si elle se casse ou si l'on veut modifier le diamètre. La partie rodée *b* est prolongée par un tube fermé à son extrémité, dans lequel on met un peu de mercure destiné à assurer un

bon contact avec le thermomètre.

La partie *c*, suivant laquelle la tubulure C se raccorde avec le ballon D, est également rodée.

Cet appareil peut être employé aussi bien à la pression ordinaire que sous pression réduite; son étanchéité est parfaite; de plus, il présente l'avantage d'être rapidement monté, puisqu'il dispense de la préparation des bouchons. Il convient tout particulièrement pour la distillation des liquides qui attaquent le liège.

(Cet appareil est construit par M. Leune, 28 bis, rue du Cardinal-Lemoine, à Paris).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Préparation du réactif hydrostrychnique employé pour le dosage colorimétrique de l'acide nitrique dans les eaux. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1914). — Nous avons publié dans ce Recueil (1) la formule du réactif auquel M. Denigès a donné le nom de *réactif hydrostrychnique* et qu'il a proposé pour caractériser le brome et pour doser l'acide nitrique dans les eaux. Nous rappelons la formule de ce réactif :

Solution aqueuse à 1 p.100 de sulfate de strychnine	5 cc.
Acide chlorhydrique (D = 1,18 à 1,19).	5 »
Lamelles de zinc amalgamé ou grenaille de zinc chimiquement pur.	4 à 5gr.

Ce réactif, qui résulte de l'hydruration de la strychnine, renferme réellement les produits d'hydrogénation de cet alcaloïde, la tétra-hydrostrychnine et la strychnidine.

Certains chimistes ayant contesté la valeur des indications fournies par ce réactif, M. Denigès croit devoir rappeler qu'il est absolument indispensable de se servir de zinc chimiquement pur ; on peut le remplacer par le zinc ordinaire, même impur, mais amalgamé. Pour effectuer cette amalgamation, on opère de la façon suivante : on prend, dans un vase à saturation, 50 gr. de lamelles de zinc telles que celles qui servent à préparer l'hydrogène, mais découpées de manière à ne pas dépasser 10 à 15 millim. de longueur sur 5 à 8 millim. de largeur ; on ajoute 50 cc. d'eau et 20 cc. d'HCl pur (D = 1,18 environ) ; on agite ; les lamelles étant découpées, on verse 10 cc. d'une solution de bichlorure de mercure saturée à froid (ou même seulement à 4 ou 5 p.100) ; on agite pendant une ou deux minutes ; on lave à grande eau, par décantation, d'abord avec de l'eau ordinaire, puis avec de l'eau distillée ; on laisse égoutter les lamelles, et on les sèche sur du papier à filtrer, qui enlève la majeure partie de l'eau ; le reste de l'eau s'évapore à l'air libre ; lorsqu'elles sont sèches, on les renferme dans un flacon.

Quant au réactif, il est bon de le préparer au moment de l'emploi.

Pour le dosage des nitrates dans les eaux, M. Denigès croit

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, pp. 347 et 348.

devoir apporter quelques développements aux indications qu'il a données en 1911 et insister sur un point important, à savoir que la teinte rouge produite par le réactif en milieu sulfurique ne prend son développement complet qu'au bain-marie bouillant et après quelques minutes d'immersion.

Voici, d'ailleurs, la technique à suivre : on prend, comme liquide étalon, une solution de nitrate de potasse correspondant à 2 milligr. 5 d'AzO³H, dont on introduit 5 cc. dans un tube à essai d'assez fort calibre ; on ajoute 0 cc. 3 de réactif hydrostrychnique, et, après mélange, 2 cc. 5 de SO⁴H² pur et exempt de tout produit nitreux ou nitrique (pour essayer SO⁴H², on en prend 2 cc. 5, qu'on additionne de 0 cc. 3 de réactif hydrostrychnique et de 5 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant 5 minutes au moins, et le mélange ne doit pas se colorer en rouge). On porte le tube au bain-marie bouillant pendant 5 minutes, et on laisse refroidir.

On fait une série d'opérations similaires avec l'eau à essayer, étendue à 1/10, 1/20, 1/50 ou moins, ou même employée telle quelle si elle est peu nitratée, et l'on examine par comparaison quel est le tube dont le liquide possède une coloration se rapprochant le plus de celle du contenu du tube témoin.

Si l'eau à essayer, étendue à $\frac{1}{n}$, a nécessité l'addition de d divisions pour avoir la même teinte que celle du liquide du tube étalon, la quantité x d'acide nitrique est fournie par l'équation :

$$x = \frac{2 \text{ milligr. } 5 \times 20 \times n}{d} = 50 \times \frac{n}{d} \text{ milligr.} = \frac{n}{2d} \text{ décigr.}$$

Dosage de la glycyrrhizine dans les bonbons et le suc de réglisse. — M. DURIER (*Annales des falsifications* de mai 1913). — On prend 20 gr. de bonbons mis en petits morceaux, qu'on introduit dans une fiole conique de 300 cc. avec 50 cc. d'eau ammoniacale au 1/10 ; après un contact de 10 à 15 heures, pendant lesquelles on agite de temps en temps la fiole, si la dissolution est complète, on ajoute par petites portions 150 cc. d'alcool à 95°-96°, en ayant soin d'agiter après chaque addition ; on laisse en contact pendant 5 heures, en agitant assez souvent ; ce temps écoulé, on décante le liquide surnageant sur un entonnoir de Buchner garni de flanelle et monté sur une fiole à vide, en prenant la précaution d'entraîner le moins possible de précipité ; on lave plusieurs fois le précipité avec 20 cc. d'alcool à 70°, et l'on décante chaque fois après agitation ; finalement, on entraîne le précipité à la trompe ; on le lave encore avec l'alcool jusqu'à ce que ce liquide filtre incolore ; 80 à 100 cc. d'alcool à 70° suffisent ordinairement pour obtenir un excellent lavage.

On transvase le contenu de la fiole à vide dans une capsule de

porcelaine de 500 cc., et l'on évapore à siccité ; on reprend le résidu par 50 cc. d'eau distillée ; après dissolution du résidu, on ajoute 1 cc. d'ammoniaque à 22° Baumé ; après 1/2 heure de contact, on ajoute 2 cc. d'HCl en agitant avec une baguette de verre, et l'on abandonne le tout à une température de 15° à 20°. L'acide glycyrrhizique adhère aux parois de la capsule ; au bout de 24 heures, on décante le liquide surnageant sur un filtre sans plis ; on verse dans la capsule 5 cc. d'eau distillée ; on détache le précipité avec une baguette de verre ; on mélange et on lave avec 20 cc. d'eau distillée, qu'on emploie en quatre fois ; on porte le filtre et la capsule à l'étuve à 95°-100°, et on l'y laisse pendant 1/2 heure.

On dissout le résidu dans l'eau ammoniacale à 10p.100, et l'on verse sur un filtre, en recevant le filtratum dans une capsule de verre tarée ; on lave avec le même liquide jusqu'à ce que le filtre soit redevenu blanc ; on évapore au bain-marie la solution ammoniacale ; on place pendant 6 heures environ le résidu à l'étuve chauffée à 95°-100°, et l'on pèse.

Au poids de glycyrrhizate d'ammoniaque ainsi trouvé on ajoute, à titre de correction, 23 milligr., représentant le poids d'acide glycyrrhizique dissous dans les eaux-mères et dans les eaux de lavage.

M. Durier a contrôlé l'exactitude de ce procédé en procédant au dosage de la glycyrrhizine dans des bonbons qui contenaient un poids connu de ce principe sucré.

M. Durier applique le même procédé au dosage de la glycyrrhizine dans les suc de réglisse, en modifiant toutefois l'extraction de la glycyrrhizine.

On prend 2 gr. de suc, qu'on introduit dans un tube à centrifuger avec 10 cc. d'eau ammoniacale au dixième ; après dissolution complète, ce qui demande de 5 à 6 heures environ, on ajoute 30 cc. d'alcool à 95°-96° ; on agite ; après un contact de 5 heures environ, on centrifuge, et l'on décante le liquide dans une capsule de porcelaine ; on reprend deux fois le résidu resté dans le tube par 10 cc. d'eau ammoniacale au dixième ; on agite ; on centrifuge, et l'on décante le liquide, qu'on ajoute à celui contenu dans la capsule.

La solution alcoolique ammoniacale provenant des trois extractions ci-dessus est évaporée à siccité au bain-marie ; on reprend le résidu par 50 cc. d'eau, auxquels on ajoute, après dissolution, 1 cc. d'ammoniaque ; on précipite, et l'on continue l'opération comme pour le dosage de la glycyrrhizine dans les bonbons.

On effectue la même correction que pour les bonbons, c'est-à-dire qu'on ajoute 23 milligr. au résultat de la pesée, puis on multiplie par 50 pour rapporter le dosage à 100 gr. de suc de réglisse.

Il peut arriver que, au cours de la fabrication des bonbons à la

réglisse, une partie de la glycyrrhizine soit décomposée et disparaisse ; l'expert doit donc être très circonspect pour conclure à une fraude, s'il ne trouve pas au moins 0gr.32 de glycyrrhizate d'ammoniaque dans 20 gr. de bonbons, ce qui correspond à 4 gr. de suc de réglisse.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique de l'or. — M. V. LENHER (*Chemical News*, 1913, p. 400), — L'acide sulfureux pouvant réduire le chlorure aurique à l'état de chlorure aureux en présence de certains autres sels, il est facile, au moyen de cette réaction, de doser l'or volumétriquement.

Les réactions qu'on utilise sont les suivantes :

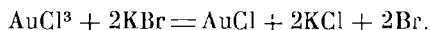
1° Le chlorure aurique, traité par l'iodure de potassium, donne de l'iode libre suivant l'équation :



L'iode libre peut être titré en présence d'un excès de KI par une solution titrée de SO^2 en employant l'amidon comme indicateur.

2° Le chlorure aurique, traité par un excès de solution concentrée de chlorure de magnésium, puis par KI, donne de l'iode libre, qu'on titre par la solution de SO^2 .

3° Le chlorure aurique, traité par KBr, donne du brome libre suivant l'équation :



Le brome mis en liberté est déterminé par la solution de SO^2 .

4° Le chlorure aurique, traité par le chlorure de magnésium et le bromure de potassium, met en liberté du brome, lequel peut être titré par SO^2 .

5° Le chlorure aurique, traité par le chlorure de magnésium, donne une coloration jaune, laquelle peut être décolorée par titrage avec la solution de SO^2 .

6° Le chlorure aurique, additionné de chlorure de sodium, donne une coloration jaune, laquelle disparaît par addition de solution de SO^2 , le chlorure aurique étant transformé en chlorure aureux.

Toutes ces réactions ont été étudiées par l'auteur en employant une solution titrée d'or obtenue en dissolvant un poids connu d'or métallique dans HCl en présence de ClO^3K ; l'excès de chlore était éliminé par addition d'ammoniaque jusqu'à obtention d'un précipité permanent, puis d'HCl ajouté goutte à goutte jusqu'à

redissolution du précipité. On obtient ainsi une solution de AuCl_3 , car si l'on chasse le chlore par évaporation à siccité, il faudrait s'attendre à avoir soit du chlore libre, soit de l'or à l'état métallique.

En évaporant à siccité, même au bain-marie, une solution pure de AuCl_3 , il se forme une petite quantité de AuCl , qui, par dilution, se transforme graduellement en or métallique et en chlorure aurique.

Pour faire le titrage par SO_2 , il faut opérer en liqueur légèrement acidulée par HCl , car s'il y avait un excès de sels alcalins, la décoloration ne serait pas nette et de l'or métallique pourrait se précipiter.

H. C.

Analyse des minerais de fer. — M. E. HINTZ. Report of Committee (*Verein Deutscher Chemiker*, d'après *Journ. of Soc. of Chem. Industry*, 1914, p. 138). — *Echantillonnage.* — L'échantillon, très bien pulvérisé et n'excédant pas 50 gr., est vidé sur une feuille de papier, puis divisé en deux parties; l'une est étalée avec une large spatule, pendant que l'autre est répandue sur la couche ainsi obtenue; puis le tout est bien aplati. Ce traitement est répété vingt fois; le tas final est aplati avec une plaque de verre et divisée en quatre portions. Les deux portions opposées sont réunies pour former un échantillon, l'original donnant ainsi deux échantillons pour l'analyse.

Dosage du fer. — 5 gr. de chacun des échantillons sont humectée avec 1 à 2 cc. d'eau dans un Erlenmeyer de 400 ou 500 cc.; on ajoute 100 cc. d' HCl ($D = 1,19$), et le vase, couvert avec un verre de montre, est chauffé pendant 3 heures à 60° : on fait alors bouillir pour chasser le chlore; on dilue avec 150 cc. d'eau, et l'on filtre dans un vase de 500 cc.; le résidu est calciné, fondu avec du bicarbonate de sodium, et le produit fondu est repris par HCl dilué; l'oxyde de fer est précipité par la soude caustique; le précipité, lavé, est alors dissous dans HCl et ajouté à la solution principale.

Le résidu peut-être aussi traité par SO^4H^2 et HF et dissous dans HCl , avant la précipitation du fer.

Le résidu des minerais contenant du chrome sont fondus dans un creuset de nickel avec du peroxyde de sodium et du carbonate de sodium; le produit fondu est dissous dans l'eau chaude, puis filtré, et le résidu d'oxyde de fer est dissous dans HCl (1 : 3) et réuni à la solution principale.

L'ensemble des solutions est porté à 500 cc.; 100 cc. sont concentrés à 50 cc., réduits avec une solution chaude et concentrée de chlorure stanneux (avec un excès de 1 à 2 gouttes); après refroidissement, on traite par 25 cc. d'une solution à 5 p. 100 de bichlorure de mercure; au bout de 2 minutes, le liquide est versé

dans 2 litres d'eau contenant 60 cc. de solution de sulfate manganoux phosphorique [200 gr. de sulfate manganoux par litre, traités par un mélange de 1.000 cc. d'acide phosphorique ($D = 1,3$), 600 cc. d'eau et 400 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,89$)]. On titre ensuite avec une solution de permanganate de potassium titrée, jusqu'à coloration rose (environ 6 gr. par litre). La solution de permanganate est titrée avec l'oxyde de fer pur.

Dans le cas de minerai de fer contenant du cuivre, les résultats ne sont pas aussi exacts.

P. T.

Méthode rapide de dosage de l'arsenic dans les acides sulfurique et chlorhydrique. — M. H. KOELSCH (*Chem. Zeitung*, 1914, p. 5). — Pour le dosage de l'arsenic dans SO^4H^2 et HCl, il est indiqué, la plupart du temps, de réduire au moyen de SO^2 , mais cela exige beaucoup de temps et un grand excès de réactif. On doit faire passer un courant de SO^2 jusqu'à ce que le liquide dégage l'odeur caractéristique de ce gaz; rien n'indique la fin de la réaction.

On sait que la réduction peut se faire très rapidement en chauffant HCl avec une solution de KI. La fin de la réaction est facile à constater par la disparition de la couleur de l'iode, et un excès de réactif est sans influence sur le titrage ultérieur. Après avoir enlevé l'iode, on obtient un liquide dans lequel l'arsenic peut être dosé facilement et avec une exactitude suffisante dans beaucoup de cas en liqueur rendue alcaline par un bicarbonate. Blattner et Brasseur précipitent AsI^3 par la solution de KI, le séparent par filtration, redissolvent dans l'eau et titrent ensuite. Ici on est obligé d'avoir une concentration déterminée de l'acide, et la filtration est difficile.

Pour le contrôle industriel, on a employé le mode opératoire suivant : 25 cc. de SO^4H^2 ou 100 cc. d'HCl sont portés à l'ébullition, dans une fiole de 500 cc., avec 200 cc. d'eau et 5 cc. de solution de KI à 50 gr. par litre, jusqu'à ce que le liquide ne soit plus que faiblement coloré en brun ou en jaune. On ajoute alors 5 cc. de solution de sulfite de soude (25 gr. $SO^3Na^2H^2O$ par litre); on fait bouillir pendant 5 minutes : on laisse refroidir; on verse la solution dans un vase de 1 litre; on lave la fiole, et l'on rend presque neutre (indicateur : méthyl-orange); on additionne de bicarbonate de sodium, et l'on titre à l'iode N/10. Le volume de liquide doit atteindre environ 700 cc. Toutes les substances qui réagissent avec l'iode en liqueur alcaline sont naturellement nuisibles. De faibles quantités d' AzO^3H n'influencent pas sensiblement le résultat, mais de grandes quantités de cet acide rendent la méthode inapplicable.

N. B.

Sur la méthode Lux pour le dosage du peroxyde de plomb. — M. A. IPIENS (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 261). — Dans cette méthode, qui a été perfectionnée par Sacher, Chwalla et Colle, on dissout le peroxyde de plomb dans un mélange d'acides oxalique et nitrique, et l'on détermine l'excès d'acide oxalique avec une solution titrée de permanganate de potassium. Si l'on ajoute d'abord l'acide oxalique au peroxyde, puis AzO^3H , on obtient des résultats qui concordent entre eux, mais qui sont un peu trop forts, parce que le terme de la réaction n'est pas net, la décoloration finale du permanganate étant très lente. Lux admet que la réaction est terminée lorsque 2 gouttes de liqueur donnent une coloration qui ne disparaît pas au bout d'une demi-minute.

L'auteur a constaté que, pour oxyder 25 cc. d'acide oxalique N/10 en présence de nitrate de plomb, on n'emploie que 24cc.4 à 24cc.6 de permanganate de potassium au même titre; l'influence du nitrate de plomb sur le titrage est spécifique et qualitative; elle est indépendante de la quantité de nitrate de plomb.

Pour arriver à un titrage exact, il faut séparer soit l'acide nitrique, soit le plomb. La séparation du plomb par précipitation est impossible, parce que le sulfate de plomb est sensiblement soluble dans les liquides qui contiennent de l'acide nitrique; les petites quantités qui restent en solution suffisent à fausser le titrage.

On arrive à des résultats plus approchés en neutralisant par une lessive de potasse ou de soude la liqueur qui contient l'acide oxalique, l'acide nitrique et le nitrate de plomb et en acidifiant de nouveau par SO^4H^2 ; on arrive ainsi à employer 24cc.75 à 24cc.8 de permanganate N/10 au lieu de 25 cc.

L'auteur a essayé de doser le plomb par précipitation électrolytique de la solution de nitrate de plomb fortement acidifiée par AzO^3H . Mais on sait que cette précipitation donne un PbO^2 dont le poids est toujours plus élevé que celui qui correspond au poids théorique. Hollard a essayé d'expliquer cette surcharge par l'existence d'oxydes supérieurs. Cette opinion a été contestée par divers auteurs, et Ipiens se range à l'avis de A. Fischer, d'après lequel la surcharge serait due à du nitrate de plomb retenu par le peroxyde; on trouve presque toujours de l'acide nitrique dans le précipité.

Par contre, on obtient des résultats exacts et concordants en calcinant modérément le précipité électrolytique. Outre la présence du nitrate de plomb, des traces d'humidité, d'ailleurs difficiles à chasser à la température à laquelle on fait la calcination, peuvent aussi expliquer en partie les surcharges constatées.

E. S.

Dosage du soufre dans les pyrites grillées (*Industria quimica*, 1914, p. 67). — On pèse 3 gr. de l'échantillon porphyrisé, qu'on attaque par l'eau régale, puis on reprend par HCl ; on dilue à 100 cc. avec de l'eau chaude, et l'on précipite le fer par le carbonate de sodium (8 gr. environ sont suffisants avec un faible excès d'acide). Tout le fer est précipité lorsque le dépôt se forme rapidement et que le liquide surnageant est parfaitement limpide. On filtre et on lave le précipité ; on continue comme de coutume après avoir acidulé et porté à l'ébullition pour chasser complètement l'acide carbonique.

P. T.

Détermination du carbone dans les pyrites. — M. R. LEPSÔE (*Apoth. Zeit.*, 1914, p. 69, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 134). — Un mélange de 0 gr.5 de pyrite finement pulvérisée et de 10 gr. de peroxyde de sodium est fondu dans un creuset, sur une petite flamme, pendant 15 minutes ; après refroidissement, on reprend par l'eau, puis on traite par HCl ; on chauffe, et l'acide carbonique dégagé est recueilli dans une solution de baryte caustique ; le précipité de carbonate de baryum est recueilli et pesé.

P. T.

Quelques observations sur la méthode de Windisch pour le dosage du cuivre par l'hypophosphite de sodium (1). — M. J. HANUS (*Zeit. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 616). — L'auteur a essayé les liquides filtrés et les eaux de lavage et y a généralement trouvé d'autant plus de cuivre qu'on avait laissé reposer plus longtemps le précipité dans son eau-mère avant de filtrer et que la filtration et le lavage étaient plus lents. Il y aurait redissolution du cuivre, par oxydation, dans la liqueur acide. On obtiendrait donc des résultats plus exacts en opérant la précipitation et la filtration à l'abri de l'air.

Pour des dosages très précis, ou lorsqu'on doit rechercher d'autres éléments dans le filtratum, la méthode ne convient pas ; par contre, pour les besoins techniques, elle peut rendre des services ; on améliore la précision des résultats en neutralisant l'eau-mère aussitôt après la précipitation du cuivre en présence de la phénolphthaléine, avec une lessive normale de soude, ou en faisant la précipitation par l'hypophosphite sans acidifier.

E. S.

Sur le même sujet. — M. R. WINDISCH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 619). — L'auteur a recherché quelles influences

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 323.

exercer sur les résultats les conditions suivantes du mode opératoire :

- a) Filtration du précipité de cuivre immédiatement ou après 1,4 ou 24 heures de repos.
- b) La solution filtrée contient-elle du cuivre ?
- c) Filtration sur filtre simple ou double.
- d) Pureté du cuivre.

Windisch dit avoir constaté que la durée du repos du précipité est sans influence sur les résultats ; en opérant dans les conditions de milieu qu'il a indiquées, les liquides filtrés peuvent contenir des traces de cuivre, mais sans que cet entraînement ait une influence *appréciable*, pondéralement, sur les dosages.

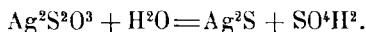
La filtration sur filtre double donne les mêmes résultats qu'avec le filtre simple.

Le cuivre précipité des solutions de sulfate de cuivre par l'acide hypophosphorique est très pur ; il faut prendre les précautions indiquées pour que son oxydation soit complète pour la pesée à l'état d'oxyde.

E. S.

Recherche et dosage de traces d'hyposulfites dans les sulfites. — M. J. BODNAR (*Chem. Zeitung*, 1914, p. 146).

— Si l'on mélange du nitrate d'argent avec une solution d'un sulfite, il se forme un précipité blanc de sulfite d'argent, qui conserve sa couleur blanche pendant très longtemps à la lumière. Dans les mêmes conditions, l'hyposulfite perd très rapidement sa couleur blanche, qui passe au jaune-citron, au jaune-orangé, puis au brun foncé et qui finalement devient complètement noire. Ce changement rapide de couleur de l'hyposulfite d'argent s'explique facilement par le fait qu'il se décompose sous l'influence de l'eau en donnant naissance à du sulfure d'argent d'après l'équation :



Si l'on additionne de nitrate d'argent une solution d'un sulfite contenant de l'hyposulfite, il ne se produit pas de précipité blanc, mais, selon la proportion d'hyposulfite existant dans le sulfite, un précipité brun, légèrement jaunâtre ou un précipité noir. Pour déterminer quelle quantité d'hyposulfite se trouve en présence du sulfite dans cette réaction, l'auteur opère de la manière suivante : il mesure 5 cc. de solution de sulfite de soude à 10p.100 dans une série d'éprouvettes placées les unes à côté des autres. Dans chacune de ces éprouvettes, sauf dans la première, il ajoute 0cc.1, 0cc.2, 0cc.3, 0cc.5, 0cc.7, 0cc.9, 1cc.1, 1cc.3 d'hyposulfite de soude N/50.

Dans une autre série d'éprouvettes, il mesure 10 cc. de nitrate d'argent à 14p.100 et il verse dans chacune de ces éprouvettes les solutions de sulfite de soude contenant différentes quantités d'hyposulfite.

Dans la première éprouvette, qui ne contient pas d'hyposulfite, il se produit un précipité blanc de neige; dans les deux éprouvettes suivantes, la coloration n'est pas très sensiblement différente; dans la quatrième éprouvette, ainsi que dans les suivantes, la coloration est déjà jaune clair. On peut ainsi retrouver 0cc.3 d'hyposulfite N/50, soit 0gr.000948, c'est-à-dire 0,18p.100 dans 5cc. d'une solution de sulfite de soude à 10p.100, ce qui, dans le sulfite de soude à 7 molécules d'eau de cristallisation, correspond à 0,09p.100 d'hyposulfite de soude.

N. B.

Dosage volumétrique du calcium. — M. Th. DÖRING (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 478). — Dans une étude sur l'emploi des divers oxalates pour le titrage des liqueurs de permanganate de potassium, Dupré et Müller (1902) ont constaté que l'oxalate de calcium titré au permanganate a toujours une teneur de 2p.100 plus faible que celle indiquée par l'essai pondéral.

L'auteur a voulu vérifier l'exactitude de cette assertion au point de vue du dosage du calcium par voie volumétrique. Le précipité provenant de la réaction d'une solution d'oxalate d'ammoniacal sur une solution de chlorure de calcium en milieu faiblement ammoniacal était lavé avec très peu d'eau chaude, jusqu'à élimination du chlore, puis renvoyé dans la fiole de précipitation; les parties retenues par le filtre étaient dissoutes à l'aide d'un peu de SO^4H^2 dilué (1 : 5) et lavées.

Le liquide trouble, additionné d'un excès du même acide et d'une quantité suffisante d'eau pour dissoudre SO^4Ca formé, était chauffé à 70° et titré assez rapidement avec la liqueur de permanganate de potassium N/10.

Les résultats des titrages faits dans ces conditions ont donné une concordance satisfaisante avec la méthode gravimétrique; tant que les quantités de calcium dosées sont inférieures à 0gr.1, l'accord est parfait; pour des quantités supérieures, les résultats du titrage sont la plupart du temps un peu plus faibles.

L'erreur doit provenir de la solubilité appréciable du précipité d'oxalate de calcium dans l'eau: d'après F. Kohlrausch 100 cc. d'eau à 18° en dissolvent 0milligr.554.

D'autre part, K. Schröder a observé que le sulfate de manganèse favorise notablement l'oxydation de l'acide oxalique par l'oxygène de l'air; cette cause d'erreur doit s'accuser d'autant plus que la quantité de permanganate à employer est plus grande. L'erreur moyenne est de 0,49p.100 pour les dosages effectués avec plus de 0gr.1 de calcium.

On a essayé de simplifier le dosage en évitant la filtration et le lavage; la précipitation étant faite avec une solution titrée d'oxalate, on portait la solution trouble à un volume connu, et

l'on titrait une partie aliquote de la solution limpide. Les résultats ainsi obtenus sont trop forts (en moyenne 1,20 p. 100).

L'erreur n'est pas due à la décomposition de l'acide oxalique, mais à une adsorption de l'oxalate d'ammonium par le précipité.

On obtient des résultats exacts en filtrant et lavant le précipité pour titrer le filtratum ; mais ce procédé ne présente généralement pas d'intérêt, car il n'est pas plus rapide et exige deux liqueurs titrées.

E. S.

Dosage de l'oxyde de carbone par l'oxyde jaune de mercure.

— MM. L. MOSER et O. SCHMID (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 217). — La plupart des réactions qui servent de base au dosage de l'oxyde de carbone consistent à oxyder ce gaz et à le transformer en CO_2 ; parmi les corps qui ont été essayés pour réaliser cette oxydation, l'oxyde de mercure a été considéré comme ne donnant qu'une oxydation très incomplète ; on s'était adressé jusqu'ici à l'oxyde rouge commercial. Les auteurs ont constaté qu'il en est tout autrement si l'on emploie l'oxyde jaune préparé en précipitant une solution froide saturée de bichlorure de mercure par une solution également froide d'hydroxyde de sodium ; la température ne doit pas dépasser $+ 8^\circ$. Il faut réduire au minimum l'action de la lumière ; on lave par décantation, tant que le liquide filtré rougit la phénolphtaléine ; l'oxyde humide est étalé sur une assiette poreuse et séché à l'obscurité pendant 8 jours sur SO_4H^2 . Avant que la dessiccation soit complète, on tamise le produit de façon qu'il soit en grains fins et non en poudre.

La lumière exerce une influence très défavorable sur le pouvoir oxydant de l'oxyde jaune de mercure sur l'oxyde de carbone ; pour cette raison, le tube en U dans lequel s'opère la réaction doit être en verre brun, ainsi que le flacon dans lequel on conserve le réactif. Seul le produit préparé à basse température a des propriétés suffisamment oxydantes.

L'appareil qui sert au dosage se compose d'un mesureur à mercure contenant le gaz à analyser et dont on peut le déplacer en se servant d'un entonnoir à douille étirée pour faire couler lentement le mercure dans la branche de l'appareil ; l'évacuation du mesureur se fait par un tube en T, de façon à pouvoir mélanger de l'air exempt de CO_2 au gaz déplacé. Ce mélange se rend dans un tube en U en verre coloré, garni de 20 gr. d'oxyde jaune de mercure et placé dans un bain-marie à 100° . La rapidité d'écoulement du gaz est réglée de telle sorte que, pour 100 cc. de CO , le passage se fasse en 20 minutes au moins. A la suite du tube à réaction, se trouvent 3 laveurs, qui assurent un mélange absolument intime du gaz avec le liquide absorbant ; celui-ci est

constitué par de l'eau de baryte N/4, dont on place 50 cc., 25 cc. et 10 cc. dans les trois laveurs ; on dilue cette eau de baryte avec 20 cc. d'eau bouillie. Si le courant de gaz est bien réglé, le liquide du dernier laveur doit rester limpide. Le mouvement du gaz est assuré par aspiration ou compression ; le mélange des gaz est réglé par la vitesse des bulles de gaz dans les laveurs et celle de l'écoulement du mercure ajouté dans le mesureur. Lorsque tout le gaz de celui-ci est déplacé, on fait encore passer de l'air pendant 3/4 d'heure ou une heure, le tube à réaction étant maintenu à 100° pour qu'on soit certain de bien déplacer la totalité de CO². Le contenu des laveurs est titré à la phénolphtaléine par une liqueur d'acide chlorhydrique ou oxalique en opérant dans un courant d'air exempt de CO².

La comparaison de ce procédé avec les méthodes connues a donné des résultats satisfaisants. On peut ainsi séparer l'oxyde de carbone du méthane et de l'hydrogène ; ce dernier est partiellement oxydé par l'oxyde de mercure ; le premier n'est pas modifié à 100°. CO² peut être également dosé en le séparant préalablement.

E. S.

Dioxydibenzalacétone ou lygosine, nouvel indicateur. — M. ARON FERENEZ (*Pharmaceutische Post*, 1913, p. 521). — Si l'on condense deux molécules d'aldéhyde salicylique et une molécule d'acétone en solution alcoolique, à l'aide d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, on obtient un sel qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool et qui, traité par un acide, met en liberté l'*o*-dioxydibenzalacétone. Ce corps, qui porte aussi le nom de *lygosine*, peut servir d'indicateur. 3 à 4 gouttes d'une solution alcoolique à 1 p.100 donnent, avec 100 cc. de liquide légèrement acide, un trouble opalescent à peine perceptible ; en présence d'un alcali, le liquide prend une couleur orangé-rouge. L'*o*-dioxydibenzalacétone égalerait, d'après l'auteur, la phénolphtaléine, même pour le titrage des solutions ammoniacales.

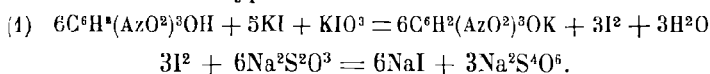
A. B.

Emploi de l'acide picrique comme substance type pour l'alcalimétrie et l'iodométrie. Titrage iodométrique des acides. — M. A. SANDER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 192). — L'auteur fait la critique des différents composés chimiques qui ont été proposés pour servir à l'établissement du titre des liqueurs. L'acide benzoïque est trop peu soluble dans l'eau et assez hygroscopique. L'hyposulfite de sodium contient de l'eau de cristallisation qu'il perd trop facilement. Le carbonate de soude doit être déshydraté avec des précautions toutes spéciales. De plus, les *indicateurs* employés ne sont pas sans avoir une influence propre ; suivant la façon dont ils sont employés, on peut avoir des variations de titrage appréciables,

et ces inconvénients se font sentir tout particulièrement lorsqu'il s'agit d'ajuster une série de liqueurs qui doivent servir à des titrages acidimétriques, oxydimétriques ou iodométriques combinés.

L'auteur a constaté que l'acide picrique réunit les qualités d'une substance type échappant aux critiques qui viennent d'être formulées.

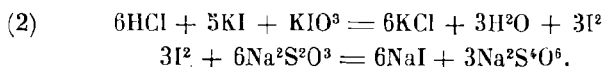
On sait que, si l'on ajoute une quantité déterminée d'acide minéral à une solution d'iode et d'iodate de potassium, on met en liberté une quantité d'iode équivalente à celle d'acide. L'acide picrique agit, dans ce cas, comme les acides minéraux. 6 mol. d'acide picrique mettent en liberté 3 mol. d'iode, qui exigent, à leur tour, 6 mol. d'hyposulfite de sodium.



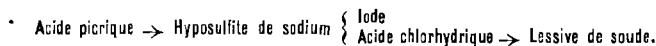
On peut donc très facilement fixer le titre d'une liqueur d'hyposulfite de sodium.

On peut également ajuster facilement les liqueurs normales acidimétriques; il ne faut pas titrer directement la solution d'acide picrique avec la lessive alcaline en présence du méthylorange, les virages étant difficiles à saisir; il en est de même pour le tournesol employé directement. On a de meilleurs résultats avec ce dernier indicateur, si l'on ajoute à l'acide picrique un excès d'alcali, qu'on titre en retour par une liqueur chlorhydrique; la disparition de la teinte verte est alors très facile à saisir.

Une méthode préférable, utilisable également à la lumière artificielle, est celle qui utilise la voie iodométrique. On ajuste la liqueur chlorhydrique en mettant à profit la réaction ci-dessus et d'après une liqueur d'hyposulfite de sodium déjà titrée conformément à la réaction (1) :



La série des ajustages peut être figurée par le schéma ci-dessous :



L'acide picrique présente, comme substance type, les avantages suivants : il ne contient pas d'eau de cristallisation ; il est très stable, non hygroscopique et se trouve dans le commerce à un état très pur ; le produit qualifié *purissimum* peut être employé directement. De plus, la vérification de la qualité peut être faite par voie gravimétrique ; la vérification du point de fusion suffit généralement pour se rendre compte de la pureté du produit.

Le dosage de l'acide picrique par pesée se fait avec le *nitron*

(diphénylendanioldihydrotriazol). La solution d'acide picrique est diluée assez fortement avec de l'eau, additionnée de quelques gouttes de SO_3H^2 dilué et chauffée jusque près de l'ébullition. A cette solution chaude on ajoute lentement, avec une pipette, 10 cc. de solution de nitron; celle-ci est préparée suivant les prescriptions de M. Busch et G. Blume en dissolvant 10 gr. de nitron (provenance E. Merck) dans 100 gr. d'acide acétique à 5p.100, à la température ordinaire. Le précipité jaune cristallin de picrate de nitron est, après refroidissement, filtré sur un creuset de Gooch, lavé avec environ 100 cc. d'eau et séché à l'étuve à 110°; on obtient le poids d'acide picrique par le facteur $\frac{229}{541}$.

On ne peut, en raison de la faible solubilité de l'acide picrique dans l'eau, préparer de solution N/10; il faut se borner aux solutions N/25 et N/100. La solution d'iodure-iodate contient les deux sels dans la proportion de 5 parties de KI pour 1 partie de KIO_3 , soit 40 gr. d'iodure et 40 gr. d'iodate de potassium par litre d'eau; cette solution se conserve longtemps, bien qu'elle se colore en jaune après une longue exposition à la lumière; il suffit, lorsqu'on veut s'en servir, de la décolorer par quelques gouttes de solution d'hyposulfite de sodium.

L'auteur ajoute quelques observations sur le titrage iodométrique des acides. Ce qui s'est jusqu'ici opposé au développement de cette méthode, c'est qu'on manquait d'une substance type convenable pour l'ajustage des liqueurs, le biiodate et l'iodate proposés ne répondant pas aux conditions que doit remplir une substance type. Il n'en est plus de même si l'on prend l'acide picrique comme point de départ.

Le dosage iodométrique des acides offre l'avantage de changements de teintes très net, sans qu'on ait à faire intervenir un indicateur. Ce point est très avantageux pour le titrage des liquides colorés.

E. S.

Méthode simple de dosage de l'acide sulfuroux libre en présence de l'hyposulfite et de l'acide sulfurique. — M. A. SANDER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 194). — Il existe plusieurs procédés de dosage de l'acide sulfuroux libre en présence d'hyposulfite qui utilisent à la fois le titrage à l'iode et le titrage acidimétrique et qui exigent par suite deux prises d'essai et un indicateur.

On peut opérer plus simplement par voie iodométrique. On détermine la quantité d'iode totale nécessaire en faisant couler la solution analysée dans une quantité mesurée de liqueur d'iode en excès; on titre cet excès en retour par l'hyposulfite de sodium. On ajoute alors à la solution décolorée un excès de solution d'iodure et d'iodate de potassium (voir l'article précédent),

et l'on titre l'iode mis en liberté à l'aide de l'hyposulfite de sodium.

Lorsqu'on veut titrer une solution de SO^2 , on peut, au lieu d'employer une liqueur d'iode qui doit être titrée, faire couler la solution analysée dans une solution d'iodure-iodate en excès et titrer l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de sodium ; il faut 2 molécules d'hyposulfite pour 1 molécule de SO^2 .

On peut doser facilement SO^2H^2 dans une solution d'acide sulfureux. On titre une prise d'essai avec une liqueur d'iode, et, dans une deuxième prise, on prend l'acidité totale par l'intermédiaire de l'iodure-iodate ; on évite ainsi le titrage acidimétrique, qui est moins précis.

La méthode donne aussi de bons résultats pour l'analyse du bisulfate, celui-ci se comportant comme l'acide sulfurique avec la solution d'iodure-iodate ; 1 molécule d'hyposulfite correspond à 1 molécule de bisulfate. E. S.

Recherche des falsifications de l'huile de lin. — MM. G. D. ELSDON et HERBERT HAWLEY (*The Analyst*, 1913, p. 3). — L'un des auteurs, avec Liverseege (1) a décrit tout récemment une modification de l'essai de Livache qui permettait de doser l'oxygène absorbé par les huiles exposées à l'air et signalé la relation étroite existant entre les indices d'iode et les dosages ci-dessus. Les auteurs ont constaté que cette relation était importante, et ils ont modifié la technique du dosage de la manière suivante :

2gr.5 d'huile sont pesés dans un petit récipient à large ouverture et transvasés au moyen d'éther dans une fiole jaugée de 20cc. semblable à celle qu'on emploie pour la détermination des poids spécifiques. La solution huileuse est amenée au trait de jauge avec de l'éther, et l'on mélange ; 5cc. de cette solution sont versés sur une bande de papier et uniformément distribués sur celle-ci (on utilise les bandes de Schleicher et Schull pour le dosage du beurre dans le lait). Après évaporation de l'éther, la bande de papier est enroulée et placée dans un appareil à extraction de Soxhlet et extraite par l'éther pur ($D = 0,72$) pendant 3 heures ; au bout de ce temps, l'éther est évaporé ; on ajoute un peu d'alcool absolu, et la fiole est séchée dans l'étuve pendant 2 heures ; elle est ensuite pesée après refroidissement.

Dessiccation à l'air à la température du laboratoire. — Les premières expériences furent faites en suivant le mode opératoire précédent, mais en laissant les bandes de papier imbibées d'huile sécher à l'air à la température du laboratoire pendant des temps variés au bout desquels l'extraction fut pratiquée comme il a été dit.

(1) *Journ. Soc. of chem. Industry*, 1912, XXXI, p. 207.

Voici les résultats obtenus dans ces conditions :

Huiles	Indice d'iode (Vijs)	Extrait p. 100			
		3 jours	1 semaine	2 semaines	3 semaines
Huile de lin A..	194	46,4	26,0	20,2	20,6
— B..	179	76,4	33,4	29,8	—
Huile de colza.	99	—	100,6	100,8	101,2
Huile de lin A avec 20 p. 100 d'huile de colza.....	176	—	36,8	29,6	30,0

Ces résultats montrent qu'après dessiccation, l'huile s'oxyde rapidement après la première semaine, puis plus lentement, et que cette oxydation paraît être sensiblement constante au bout d'une quinzaine de jours ; elle a ensuite une tendance à augmenter.

La raison de l'augmentation de l'extrait n'est pas facile à expliquer, mais elle semble être liée avec la perte de poids qui se produit dans le procédé de Livache après que l'augmentation maxima a été atteinte. Il est possible qu'une portion de l'oxygène absorbé soit faiblement combinée et que, lorsque la quantité maxima de ce gaz a été absorbée, il se produise une légère décomposition qui donne naissance à des produits solubles dans l'éther.

Dessiccation à l'étuve à eau. — Les essais précédents montrent que les résultats obtenus par oxydation à l'air sont suffisamment concordants, mais le temps exigé est beaucoup trop long pour un laboratoire industriel ; c'est pourquoi les auteurs ont abrégé considérablement le temps exigé en faisant l'oxydation à l'étuve à eau à 100°.

L'huile a été distribuée sur des bandes de papier et celles-ci ont été laissées pendant une nuit à l'air pour éliminer l'éther ; elles ont été ensuite chauffées dans l'étuve pendant des temps variés ; les bandes de papier ont été pliées de façon que, placées dans l'étuve, toute leur surface fut exposée à l'air. Après le chauffage, l'extraction a été faite comme il a déjà été dit. Voici les résultats obtenus par ce procédé :

Huiles	Indice d'iode (Wijs)	Extrait p.100				
		2 heures	4 heures	8 heures	17 heures	41 heures
Huile de lin A...	194	14,0	13,6	13,2	10,0	9,4
— B...	179	19,0	17,6	16,2	13,2	10,4
Huile de colza...	99	100,6	100,2	—	74,0	40,0
A + 20 p.100 d'huile de colza.	176	21,0	19,0	18,8	14,8	11,0
A + 20 p.100 d'huile de baleine	185	21,2	—	—	—	—

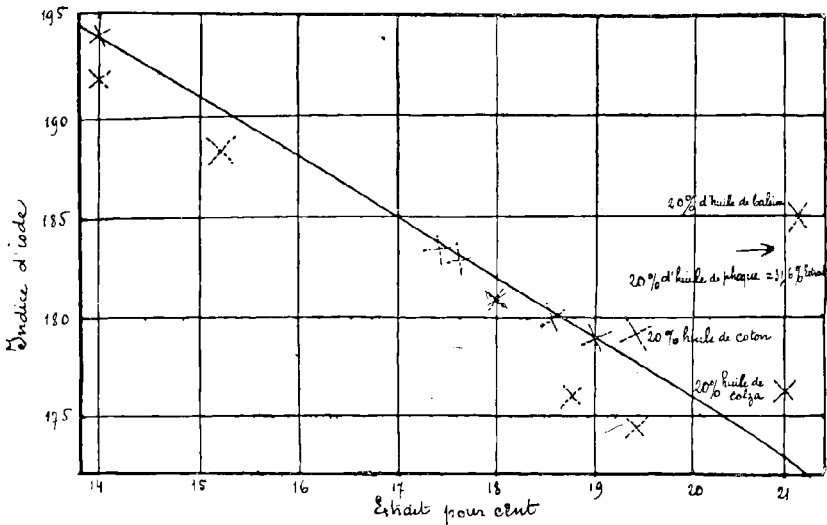
Ces résultats montrent qu'une période de deux heures est suffisante en chauffant dans une étuve à eau à 100°. On peut observer aussi que l'addition de 20 p 100 d'huile de colza ou de baleine à l'huile de lin A donne une différence considérable dans l'extrait, mais les variations obtenues dans les extraits de diverses huiles de lin font que ce procédé ne peut être employé comme essai quantitatif.

Le tableau suivant donne les résultats de l'examen de plusieurs huiles pures et de mélanges de composition connue, avec les indices d'iode (Wijs), les résultats obtenus par le procédé Livache modifié et les indices de réfraction obtenus à 25°.

Huiles	Indice d'iode (Wijs)	Procédé de Livache modifié	Extrait p.100 (2 heures)	Zeiss 25°
Huile de lin	192	—	14,0	82,2
—	174	13,3	19,2	79,0
—	194	17,4	14,0	83,0
—	179	14,6	19,0	79,6
—	183	15,5	17,4	80,6
—	188	16,3	15,2	82,4
—	183	15,3	17,6	80,3
—	180	15,2	18,6	80,8
—	176	13,8	18,8	78,9
—	181	15,2	18,0	80,8
Huile de colza	99	—	100,6	66,6
Huile de lin + 20 p.100 d'huile de colza	176	13,5	21,0	79,7
Huile de lin + 20 p.100 d'huile de baleine	185	14,9	21,2	—
Huile de lin + 20 p.100 d'huile de coton	179	15,1	19,4	79,4
Huile de lin + 20 p.100 d'huile de phoque	181	16,3	31,6	—

Ces résultats montrent qu'il existe une relation étroite entre les indices d'iode et les extraits obtenus par la méthode ci-dessus.

Ces relations sont encore plus apparentes par l'examen du graphique ci-dessous, qui montre que, pour les huiles de lin pures, les points de jonction figurés en pointillés sont placés à gauche de la ligne droite et ne dépassent pas cette ligne, mais que, pour les huiles de lin additionnées de diverses huiles étrangères, à la dose de 20 p.100, les points de jonction figurés aussi en pointillés sont placés au contraire à la droite de la ligne droite, quoique les indices d'iode ou les doses d'extraits examinées séparément n'aient rien d'anormal.



L'équation suivante a été donnée par les auteurs pour déterminer, d'après l'indice d'iode, l'extrait maximum fourni pour une huile donnée :

$$\text{Extrait} = 84,9 - 0,35 I$$

I représentant l'indice d'iode.

Pour l'examen de la pureté d'une huile de lin, il suffit de déterminer l'indice d'iode et l'extrait comme il a été indiqué ci-dessus.

H. C.

Alcoolyse et composition du beurre de coco. —

M. G. D. ELSDON (*The Analyst.*, 1913, p. 8). — Les détails complets du procédé d'alcoolyse ont été publiés par A. Haller (1), mais cette idée a été mise en pratique quelques années auparavant par Fox et Wanklyn (2), qui ont décrit une méthode pour l'analyse des beurres basée sur la formation de butyrate d'éthyle

(1) *Comptes rendus*, 1906, 443, p. 657.

(2) *Analyst*, 1884, 9, p. 73.

en les chauffant avec la potasse alcoolique. La méthode d'Haller a été utilisée pour déterminer la composition d'huiles et de graisses variées, et différentes notes ont été publiées sur ce sujet : *Alcoololyse du beurre de coco* par Haller et Youssoufian (1) ; *Alcoololyse de l'huile de ricin*, par Haller (2) ; *Alcoololyse de l'huile de lin*, par Haller (3) ; *Alcoololyse de la cire du Japon*, par Tassilly (4) ; *Alcoololyse de l'huile de coton*, par Meyer (5) ; *Détermination et composition des lipoides complexes au moyen de l'alcoololyse*, par Fourneau et Piettre (6). Dans aucun des cas qui viennent d'être signalés, les méthodes décrites n'ont été quantitatives; c'est pourquoi l'auteur a cherché s'il était possible de trouver une méthode susceptible d'applications quantitatives.

ALCOOLYSE. — Pour ses essais, l'auteur a employé exclusivement l'alcool méthylique, qui a l'avantage de donner naissance à des éthers méthyliques d'acides gras à points d'ébullition plus bas que ceux des éthers éthyliques correspondants. Le procédé consiste à faire bouillir le composé avec un excès d'alcool méthylique.

Patterson et Dickinson ont montré (7) que, lorsqu'un éther est chauffé avec un excès d'un autre alcool, les deux alcools se déplacent, et l'acide de l'éther se combine seulement avec l'alcool en excès : par exemple, si l'on chauffe le tartrate d'éthyle avec un excès d'alcool méthylique, la totalité du tartrate d'éthyle est transformée en tartrate de méthyle : c'est ce fait aussi qui a engagé l'auteur à employer l'alcool méthylique de préférence à l'alcool absolu ordinaire utilisé par Haller, car les alcools supérieurs existant comme impuretés ne peuvent pas se transformer en éthers en présence d'un grand excès d'alcool méthylique, et l'effet de beaucoup de substances étrangères, comme l'acétone, semble au contraire faciliter l'alcoololyse.

L'alcool méthylique a été purifié de la manière suivante : le produit commercial a été séché pendant plusieurs jours sur la chaux vive et dans un appareil agitateur ; il a été ensuite filtré et distillé au bain-marie, et la fraction qui distillait entre 65°-72° a été seule conservée. Dans celle-ci, on a fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à ce que son poids fut augmenté de 2 p. 100 environ.

Le procédé employé pour l'alcoololyse est basé sur celui de Haller : 500 gr. du beurre de coco bien sec sont placés dans une fiole

(1) *Analyst*, 1907, 32, p. 53.

(2) *Jour. Soc. chem. Ind.*, 1907, 26, p. 328.

(3) *Jour. Soc. chem. Ind.*, 1908, 27, p. 234.

(4) *Jour. Soc. chem. Ind.*, 1911, 30, p. 907.

(5) *Chemiker Zeitung*, 1907, 31, p. 793.

(6) *Analyst*, 1912, 37, p. 463.

(7) *Jour. amer. chem. Society*, 1904, 79, p. 280.

conique avec 1.200 cc. d'alcool méthylique purifié ; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le mélange devienne limpide, ce qui demande de 10 à 15 heures.

Au bout de ce temps, on laisse refroidir le liquide, qui laisse déposer une grande quantité d'éthers ; ceux-ci sont recueillis aussi complètement que possible au moyen d'un entonnoir à séparation ; la solution alcoolique restant est versée dans un égal volume d'eau, et le tout est extrait avec l'éther ordinaire à quatre reprises différentes. Les solutions éthérées sont ajoutées aux éthers séparés en premier lieu.

La solution éthérée est lavée deux fois avec une solution diluée de carbonate de soude, puis deux fois avec de l'eau pour enlever HCl et l'alcool ; on la sèche ensuite sur du sulfate de soude fondu. L'éther est éliminé par chauffage au bain-marie.

Les éthers obtenus avec deux opérations, représentant 4 kilogr. de beurre de coco, sont distillés par quantités de 250 gr. à la fois et sous une pression de 14 millimètres ; on recueille séparément les diverses fractions qui passent à des températures différentes ; on réunit celles qui ont distillé à la même température, et l'on pèse ces diverses fractions. Le tableau suivant représente les points de fusion et d'ébullition des éthers méthyliques des acides gras qu'on rencontre habituellement dans les huiles ou les matières grasses.

Noms	Point de fusion	Points d'ébullition	
		760 millim.	15 millim.
Butyrate de méthyle . .	—	102	—
Caproate de méthyle . .	—	150	52,5
Caprylate de méthyle . .	— 40°5	194	83,0
Caprate de méthyle . . .	— 48°0	224	114,0
Laurate de méthyle . . .	+ 5°0	—	141,0
Myristicate de méthyle . .	+ 18°0	—	167,5
Palmitate de méthyle . .	28°0	—	196,0
Oléate de méthyle . . .	—	—	214,5
Stéarate de méthyle . . .	38°0	—	212,5
Valérate de méthyle . . .	—	117	—

Les diverses fractions obtenues, dont le poids est grossièrement proportionnel à la quantité des éthers méthyliques variés contenus dans le beurre, sont réfractionnées jusqu'à ce que la fraction obtenue ait un point d'ébullition constant ; de cette façon, les divers constituants du beurre sont isolés sous la forme de leur éther méthylique ; cet éther est ensuite identifié par ses propriétés physiques et chimiques.

La séparation de l'oléate de méthyle du stéarate de méthyle exige un procédé spécial, car leurs points d'ébullition sont presque semblables. On ne peut faire celle-ci que par le procédé décrit par Haller, qui consiste à refroidir le mélange dans de la glace et à filtrer le stéarate de méthyle solide. Cette opération

est le point faible du procédé, car la séparation est peu aisée et n'est jamais complète.

Résultats obtenus. — De ces essais l'auteur conclut que le procédé d'alcoolyse est convenable pour une détermination des principaux constituants d'une huile ou d'une matière grasse et qu'il peut donner une idée de leur proportion relative ; par contre, il est beaucoup trop long pour être appliqué dans un laboratoire industriel et n'a qu'un intérêt théorique. Les résultats quantitatifs n'ont pas été encourageants, car le procédé ne donne des résultats exacts qu'à 5 ou 10 p.100 près.

COMPOSITION DU BEURRE DE COCO. — La composition du beurre de coco a été le sujet de nombreux travaux, mais les résultats donnés par les expérimentateurs montrent de grandes divergences, qui peuvent être dues aux variations dans la composition des divers échantillons essayés.

Il a été démontré par Jensen (1) que le beurre de coco ne contient point d'acide butyrique, mais une petite quantité d'acide caproïque, les acides volatils étant principalement constitués par les acides caprique et caprylique. Paulmyer (2) constate que les acides gras du beurre de coco sont constitués par 20 p.100 d'acide caprique, 40 p.100 d'acide laurique, 25 p.100 d'acide myristique, 14 p.100 d'acide palmitique et 5 p.100 d'acide oléique. Caldwell et Hartley ont trouvé, par une méthode différente, au moins 60 p.100 d'acide laurique. Haller et Youssoufian démontrent, par la méthode d'alcoolyse, la présence des acides caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique et oléique ; ils ne donnent pas de résultats quantitatifs, mais ils établissent que les acides laurique et myristique prédominent, tandis que les acides palmitique, stéarique et oléique n'existent qu'en proportions relativement faibles. L'auteur a reconnu que les résultats donnés par Haller sont confirmés par les siens qu'il donne plus loin.

L'échantillon de beurre de coco employé pour les essais qui sont décrits ici possède les constantes suivantes, qui sont en corrélation avec celles obtenues par Haller sur l'échantillon qu'il a étudié :

Indice de saponification	258,4
Indice d'iode (Vij's)	8,71
Point de fusion	24°
Indice Reichert-Meissl	7,71
Indice de réfraction (Zeiss à 40°)	84,90

Un kilogr. de beurre de coco a été employé pour l'alcoolyse et 976 gr. d'éthers ont été obtenus. Ceux-ci, soumis à la distillation

(1) *Analyst*, 1905, 30, p. 397.

(2) *Jour. Soc. chem. Ind.*, 1907, 26, p. 881.

fractionnée sous pression réduite (14 millim.), comme il a été décrit ci-dessus, ont donné les diverses fractions suivantes :

Points d'ébullition	Poids	Correspondant à :
53° à 76°	46gr.5	Caproate de méthyle
76° à 100°	85 0	Caprylate de méthyle
100° à 128°	92 5	Caprate de méthyle
128° à 153°	442 0	Laurate de méthyle
153° à 182°	206 0	Myristicate de méthyle
182° à 204°	66 5	Palmitate de méthyle
204° à 216°	67 5	Stéarate et oléate de méthyle.

Ces fractions variées ont été refractionnées, et chaque éther obtenu était à l'état pur ou presque pur, suivant la proportion de matière obtenue. Ces éthers ont été identifiés par leurs propriétés chimiques ou physiques. 20 gr. environ d'oléate de méthyle ont été séparés, mais la purification de ceux-ci a été très difficile. Aucune indication n'a été obtenue de la présence d'acides gras autres que ceux mentionnés ci-dessus.

De ces résultats, il résulte que la composition centésimale du beurre de coco paraît être la suivante :

Acide caproïque	2 p.100
Acide caprylique	9 —
Acide caprique	10 —
Acide laurique	45 —
Acide myristique	20 —
Acide palmitique	7 —
Acide stéarique	5 —
Acide oléique	2 —

Ces chiffres doivent être considérés, non comme absolus, mais comme une indication des proportions relatives de chacun des acides qui constituent le beurre de coco. H. C.

Dosage des alcaloïdes. — Application aux préparations de noix vomique. — M. A. AZADIAN (*Journ. suisse de chim. et pharm.*, 1913, p. 751). — La graine du *Strychnos nuxvomica* renferme deux alcaloïdes : la strychnine et la brucine, qui est considérée comme le dérivé diméthoxylé de la strychnine. La noix vomique en contient un poids total variant de 1,60 à 3,20p.100 ; la proportion de strychnine est de 44-45p.100 par rapport au total des deux alcaloïdes. Ces deux alcaloïdes se rencontrent à l'état d'igasurate. Les graines renferment, en outre, de la loganine, qui est un glucoside voisin de l'arbutine, de la matière grasse dans la proportion de 3,80 à 4,50p.100, du cuivre (0,15-0,25p.100), ainsi que des hydrates de carbone.

L'auteur a fait une étude comparative des divers procédés employés pour le dosage de ces éléments, avec le procédé qu'il propose. Il a fait ses dosages dans plusieurs préparations de noix vomique, telles que teinture, extrait fluide, extrait et poudre.

ESSAIS DE DOSAGE PAR L'ALCALIMÉTRIE. — L'épuisement de la drogue peut se faire de deux manières, soit par simple mélange du produit dans le véhicule approprié et agitation pendant un certain temps en présence de l'ammoniaque, soit par extraction au moyen de l'appareil de Soxhlet en présence de la chaux du marbre.

Soit un extrait à analyser ; voici les modes opératoires dans l'un et l'autre cas : 1 gr. 50 d'extrait sont soigneusement délayés avec 10 gr. d'eau dans une fiole d'Erlenmeyer de 100 cc. jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange homogène ; on ajoute 50 gr. d'éther et 25 gr. de chloroforme ; on agite fortement ; on ajoute 5 gr. d'ammoniaque à 10 p. 100, et l'on agite de nouveau pendant 5 minutes ; on abandonne la liqueur pendant une heure en agitant fréquemment ; ce temps écoulé, on filtre rapidement 50 gr. de la solution éthéro-chloroformique, correspondant à 1 gr. d'extrait, à travers un petit filtre à plis sec, et l'on reçoit le filtratum dans un matras soigneusement pesé ; on chasse le dissolvant par la chaleur ; on ajoute 10 gr. d'éther, qu'on évapore au bain-marie, puis on traite par 10 cc. d'HCl décimormal ; on chauffe pendant un instant ; on filtre ; on lave le résidu et le filtre, et l'on détermine dans la liqueur l'excès d'acide au moyen de la potasse N/10, en se servant de la teinture de cochenille comme indicateur ou mieux de la solution d'iodéosine (celle-ci n'est pas applicable au dosage des alcaloïdes du quinquina). Chaque cc. d'acide N/10 correspond à 0,0364 d'alcaloïdes.

Voici maintenant le mode opératoire pour l'extraction au moyen de l'appareil de Soxhlet : on triture 1 gr. d'extrait avec 3 gr. d'eau distillée, et l'on mélange avec 10 gr. de chaux du marbre grossièrement pulvérisée ; on triture la masse, qui durcit graduellement ; on l'introduit dans un cylindre de papier à filtrer fermé par le bas ; on recouvre la poudre d'une couche molle d'ouate, et on l'extrait dans un appareil de Soxhlet.

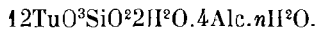
L'extraction se fait comme précédemment au moyen d'un mélange d'éther et de chloroforme et doit durer 3 à 4 heures ; ce temps écoulé, on recueille le liquide ; s'il n'est pas absolument limpide, on le filtre à travers un petit filtre sec, qu'on lave à l'éther, et l'on achève le dosage par le procédé ci-dessus indiqué.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, l'auteur a préparé une solution de strychnine et de brucine à 0,25 p. 100. Les résultats obtenus par lui étaient tellement discordants qu'il a été obligé de renoncer tout à fait à ce procédé de dosage.

II. ESSAIS DE DOSAGE PAR LE RÉACTIF DE BERTRAND. — Ce pro-

cédé de dosage est exécuté au moyen de l'acide silicotungstique que Bertrand a eu l'occasion d'essayer sur les préparations d'aconit.

MM. G. Bertrand et M. Javillier l'ont aussi employé pour le dosage de la nicotine dans les feuilles de tabac. L'acide silicotungstique a pour formule $12\text{TuO}^3\text{SiO}^2.2\text{H}^2\text{O}$; on le prépare suivant les indications de Wyruboff. Ce corps est facilement soluble dans l'eau; il est préférable de se servir d'une solution étendue, par exemple à 5p.100. Le réactif donne, dans les solutions froides de sels d'alcaloïdes, des précipités floconneux, caillébotés, pulvérulents ou même cristallins, qu'il est facile de recueillir sur un filtre. Les précipités sont blancs ou de couleur pâle, jaune, chamois ou saumon. Ils sont insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante. Maintenus jusqu'à poids constant dans une étuve à 30°, ils retiennent une certaine quantité d'eau d'hydratation, variant suivant l'alcaloïde, et dont une partie au moins se dégage à la température de 120°. Ce sont des silicotungstates neutres de la formule :



Ils résistent sans se dissoudre à l'action des acides minéraux et organiques même assez concentrés et laissent par calcination un résidu absolument fixe de couleur jaune-serin ou légèrement verdâtre, formé d'acide silicique et d'acide tungstique. Lorsqu'on chauffe le précipité de silicotungstate d'alcaloïde au sein du liquide dans lequel il a pris naissance, il perd immédiatement une certaine quantité d'eau. Le nouvel hydrate, qu'on peut aussi obtenir par précipitation à chaud, est une poudre très ténue et lente à se déposer. D'après M. Bertrand, la sensibilité de la réaction va jusqu'à 1/150.000 pour la brucine et jusqu'à 1/200.000 pour la strychnine.

Mode d'épuisement et de dosage. — Voici le mode opératoire employé par l'auteur pour l'épuisement de la poudre de noix vomique : 40 gr. de poudre sont mis dans un tube extracteur Seiler avec un mélange de 25 gr. de chloroforme et 50 gr. d'éther; on y ajoute 5 gr. d'ammoniaque, et on laisse macérer pendant 2 à 3 heures, en ayant soin d'agiter fréquemment et vigoureusement; on opère ainsi deux ou trois fois, ou davantage s'il est nécessaire, jusqu'à ce que la solution ne contienne plus trace d'alcaloïde; on réunit les solutions, et l'on filtre sur un filtre à pli sec, puis on évapore l'excès au bain-marie à faible température; on traite ensuite par AzO^3H à 10p.100; à cet effet, on verse dans un entonnoir à robinet :

AzO^3H dilué	10 cc.
Eau distillée	20 cc.

puis la solution éthéro-chloroformique; on agite vigoureusement, tout en ayant soin de laisser échapper les vapeurs d'éther

par l'ouverture supérieure ; on laisse déposer, et l'on recueille la solution aqueuse dans un bécber ; on recommence l'opération plusieurs fois avec une nouvelle quantité d'eau distillée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'acidité ; on réunit toutes les solutions, et l'on chauffe au bain-marie le bécber qui les contient pour chasser le dissolvant ; on laisse alors refroidir, et l'on précipite par l'acide silicotungstique les alcaloïdes en solution.

A cet effet, on verse dans le liquide, au moyen d'une pipette, 10cc. de solution d'acide silicotungstique à 5p.100, puis 10cc. d' AzO^3H à 10p.100 ; on chauffe à feu nu sur une toile d'amiante jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir ; on laisse refroidir et, après 24 heures, on recueille le précipité de silicotungstate de strychnine et de brucine sur un filtre de 7centim. de diamètre. On s'assure au préalable que la solution ne précipite plus par le réactif ; on lave le précipité à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage n'indiquent plus trace d'acidité au papier de tournesol ; on sèche le filtre à l'étuve, et l'on calcine dans un creuset préalablement taré ; on laisse refroidir et l'on pèse. Le résidu de TuO^3SiO^2 , multiplié par le coefficient 0,498, donne la quantité d'alcaloïdes contenue dans la prise d'essai. Le coefficient a été obtenu en faisant des essais sur une solution contenant de la strychnine et de la brucine dans la proportion de 0,25p.100.

N. B.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie analytique qualitative et quantitative, par L. de KONINCK, professeur à l'Université de Liège. (Béranger, éditeur, 45, rue des Saints-Pères, Paris). — L'auteur publie la 2^e édition française de sa chimie analytique. Dans la première édition, il avait indiqué le but qu'il s'était proposé : mettre entre les mains des étudiants un livre d'études ne se bornant pas à de simples descriptions de procédés analytiques, mais traitant, au contraire, d'une manière plus théorique la chimie analytique. « Jusqu'à ce jour, disait-il dans sa première préface, la chimie analytique, science essentiellement d'application, a été considérée par les auteurs qui s'en sont occupés plutôt comme un art que comme une science ». La théorie tient donc, dans ce travail, une place beaucoup plus importante, proportionnellement, que les détails pratiques ; les généralités sur les appareils, les opérations, et surtout les méthodes de recherche qualitative et de détermination quantitative, traitées le plus souvent d'une manière fort succinte ou même omises complètement dans les ouvrages de ce genre, occupent le quart du traité. En un mot, généraliser le plus possible plutôt que spécialiser.

Ainsi compris, cet ouvrage peut être non seulement utile aux étudiants, mais aussi aux analystes de profession. M. de Koninck décrit certains procédés ou méthodes qui sont, au point de vue pratique,

moins recommandables que certains autres, mais qui offrent un intérêt théorique ou une originalité particulière et qui peuvent devenir, par suite, l'objet d'une étude nouvelle.

La nouvelle édition de l'ouvrage de chimie analytique de M. de Koninck mérite donc de prendre place dans la bibliothèque de nos lecteurs.

La fermentation alcoolique, par A. HARDEN, directeur du service de chimie biologique à l'Institut Lister. Traduit de l'anglais par A. SCHAEFFER. 1 vol. de 163 pages. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 5 fr. — Ce volume fait partie d'une collection de monographies publiées sous la direction de M. Dastre sous le titre général : *Questions biologiques actuelles*. Celui-ci est particulièrement intéressant pour les chimistes qui s'occupent des boissons fermentées. Le phénomène de la fermentation alcoolique y est, en effet, analysé d'une manière aussi précise que permettent de le faire nos connaissances actuelles. Après avoir examiné l'histoire des acquisitions successives de la science, l'auteur arrive, dans un deuxième chapitre, à l'étude de la zymase découverte par Buchner en 1897. L'auteur décrit les propriétés de la zymase. Il montre ensuite le rôle des phosphates (ch. III) et celui du co-ferment (ch. IV) dans la fermentation alcoolique, ainsi que l'action de quelques agents accélérateurs et inhibiteurs sur les ferments du suc de levure (ch. V). L'auteur étudie ensuite les produits accessoires de la fermentation alcoolique (ch. VI), les phénomènes chimiques de la fermentation (ch. VII) et le mécanisme de la fermentation (ch. VIII).

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie (*Manuel de chimie organique*), par A. BERNTHSEN, directeur de la Badische Anilin und Soda Fabrik et ancien professeur à l'Université de Heidelberg ; douzième édition, revue en collaboration avec A. Darapsky. Un volume de 672 pages (Friedr. Vieweg und Sohn, éditeurs à Brunswick). Prix : broché, 12 marks ; relié, 13 marks. — Le manuel bien connu de chimie organique de Bernthsen est déjà arrivé à sa douzième édition ; la première date de 1887.

Il est superflu d'insister sur la valeur de cet ouvrage : les éditions qui se sont rapidement succédé en Allemagne, et les nombreuses traductions qui en ont été faites sont des références qui parlent mieux que la meilleure analyse. Rappelons seulement que son succès est principalement dû à la clarté avec laquelle le professeur Bernthsen a su mettre à la portée du débutant l'étude de la chimie organique ; il prépare aussi heureusement que possible à la spécialisation dans les différentes branches de cette partie si importante de notre science. D'ailleurs, nul ne pouvait, mieux que le savant directeur de la très importante fabrique allemande de produits chimiques, donner aux débuts de cette étude une orientation nettement pratique.

L'ouvrage de Bernthsen avait déjà été traduit en français, mais sur une édition déjà ancienne.

Nous recommandons vivement à tous ceux qui ont un peu la pratique de la langue allemande la lecture de la nouvelle édition à laquelle la collaboration du Dr A. Darapsky donne une valeur d'actualité toute particulière ; la rédaction de l'ouvrage est d'ailleurs telle

que la lecture et l'étude en sont d'une extrême facilité, même pour ceux qui ne sont pas familiarisés avec la littérature allemande technique. E. S.

Les huiles essentielles, par GILDEMEISTER et HOFFMANN. — 2^e édition, par Gildemeister., T. II. — Traduit par G. Laloue. 4 vol. de 768 pages. (J.-B. Baillière, éditeur, 49, rue Hautefeuille). Prix : 21 fr. 50. — La première édition de cet important ouvrage ne comportait qu'un volume ; l'auteur pensait pouvoir faire tenir la deuxième édition en deux volumes, mais, la documentation s'étant beaucoup accrue, il n'a pu donner dans le tome II la description de toutes les essences.

La classification n'a pas subi de changement depuis la première édition. De même que dans celle-ci, les huiles essentielles sont groupées d'après leur répartition dans les végétaux, et ces derniers sont classés selon le système adopté par M. A. Engler pour son *Syllabus der Pflanzenfamilien*. Le présent tome renferme la description des essences jusqu'à celles des Zygophyllacées inclusivement, et celles d'une partie des Rutacées.

La description des autres essences fera l'objet du tome III.

Cet ouvrage donne, pour chaque essence, des indications très complètes et précises. De plus, il est édité d'une manière très soignée, et il contient un grand nombre de figures, de cartes et de graphiques qui en illustrent le texte.

Il rendra les plus grands services à tous ceux qui s'occupent des essences.

Le paramagnétisme appliqué à l'étude des sels métalliques, par Mlle E. FERTIS, répétitrice à l'École normale supérieure de Sèvres. Brochure de 27 pages. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 1 franc.

Relations entre la constitution chimique et la coloration des corps organiques, par A. MEYER, docteur ès sciences. Une brochure de 48 pages. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 2 francs.

Ces deux publications, qui émanent de la Société de chimie physique, sont de nature à attirer l'attention des chimistes en raison du rôle important que tend à jouer actuellement la chimie physique.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Concours pour la découverte d'un procédé permettant de reconnaître les huiles d'olive désodorisées. — La Chambre de commerce de Nice, avec l'appui de la Confédération générale oléicole, de plusieurs Chambres de commerce et de diverses Associations commerciales agricoles de la région de l'olivier, a institué un concours pour la découverte d'un procédé permettant de différencier les huiles d'olive désodorisées d'avec les huiles d'olive naturelles et de déceler la présence de l'huile désodorisée dans tout mélange en contenant plus de 10p.100.

Un prix de 3.000 francs sera attribué au premier chimiste qui aura présenté un procédé suffisamment précis.

La Résidence générale de Tunis a mis à la disposition de la Chambre de commerce de Nice une somme de 500 francs, qui s'ajoutera au prix de 3.000 francs donnée par la dite Chambre de commerce; de plus, la Chambre de commerce de Tunis et la Chambre mixte du Centre, à Sousse, se sont inscrites chacune pour une somme de 400 francs.

Les concurrents devront faire parvenir leur mémoire, sous pli cacheté, à la Chambre de commerce de Nice avant le 31 décembre 1915. Les méthodes proposées par eux seront vérifiées par un jury composé de chimistes officiels s'étant spécialisés dans l'analyse des huiles et des corps gras; elles seront examinées dans l'ordre de leur arrivée. La composition du jury sera publiée ultérieurement.

Distinction honorifique. — M. Pellet, président d'honneur du Syndicat central des chimistes de France, vient d'être promu par le khédive au grade de *Commandeur de l'ordre du Medjidieh*. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

ERRATUM

Dans l'article de M. Toninelli, p. 469, ligne 12, lire : « est dissous dans 100 cc. » au lieu de : « est dissous dans 200 cc. ».

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DEMANDE deux chimistes pour un laboratoire d'essais de métaux et de minerais. — S'adresser sous les initiales M. D. au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouveau néphélomètre pouvant servir en chimie analytique,

Par M. F. DIENERT.

Dans un laboratoire de chimie qui possède un colorimètre Duboscq et une lampe à projection (électrique, à gaz, à acétylène ou à alcool), il est possible de construire très simplement soi-même un néphélomètre permettant de mesurer avec suffisamment de précision les matières cristallisées ou colloïdales en suspension dans un liquide, dans une eau minérale, dans une eau potable. Ce néphélomètre peut encore servir à apprécier la quantité de bactéries en suspension dans une culture sur bouillon.

Pour cela, on opère ainsi : on place la source lumineuse au foyer du condensateur de la lampe à projection ; sur le parcours du faisceau lumineux, formé de rayons parallèles sortant de la lampe, on intercale une lentille convergente ; aux environs du foyer de cette lentille, on place deux flacons (en verre tourné et bouchés à l'émeri) contenant, l'un la solution dont on veut mesurer le degré de limpidité, l'autre le liquide étalon contenant une quantité connue de matières en suspension.

En plaçant perpendiculairement à la direction du faisceau lumineux le dispositif de prisme et de lunette du colorimètre Duboscq, on observe la lumière réfractée par les particules en suspension dans chacun des deux flacons.

L'égalité des deux teintes s'observe dans la lunette si le flacon contenant le liquide à analyser contient la même quantité de matières en suspension que le flacon étalon.

Au moyen d'un jeu d'écrans suffisamment bien choisis, on supprime les lumières parasites. D'autre part, la lumière réfractée traverse un verre vert avant de se rendre dans le prisme.

Prenons comme exemple le dosage de l'acide sulfurique : on prend un flacon bouché à l'émeri de 40 cc., bien propre ; on y verse 20 cc. de l'eau à analyser, 0 cc.5 d'HCl pur et 1 cc. de BaCl² à 10 p.100, bien filtré ; on fait des témoins en prenant des flacons identiques et en y versant 20 cc. d'eau distillée, additionnée de 0 cc.5 d'HCl pur et de 1 cc. de BaCl² à 10 p.100 ; dans ces témoins, on introduit des doses croissantes et connues d'acide sulfurique

JUILLET 1914.

pur ; on laisse tous ces flacons en repos pendant 10 minutes ; ce temps écoulé, on compare le trouble de l'eau analysée avec celui des témoins dans le néphélomètre ; on prend celui des témoins dont le trouble est très proche de celui de l'eau à analyser ; on obtient ensuite l'égalité du trouble en ajoutant goutte à goutte, dans les témoins, une solution de SO^4H^2 pur (à 0 gr.05 par litre) et en observant chaque fois au néphélomètre. Lorsque l'égalité est obtenue, c'est que l'eau à analyser contient la même quantité de SO^4H^2 que l'eau des témoins.

Pour donner une idée de la sensibilité de cet instrument, nous avons constaté qu'on peut doser, dans l'eau, des quantités de SO^4H^2 inférieures à 1 milligr. par litre en n'employant que 20 cc. d'eau. D'après des essais en cours, cette sensibilité paraît être à peu près la même pour le dosage d'autres éléments de l'eau (chlore, chaux, magnésie).

Cet instrument semble même utile pour apprécier et doser de petites quantités de précipité non retenu par le filtre Berzélius dans le cours d'une analyse, puisqu'on peut reconnaître 0 milligr.05 de substance en suspension dans 100 cc. d'eau, c'est-à-dire un poids de précipité inférieur à ce que peut peser une balance ordinaire de laboratoire.

En concentrant une solution contenant un très faible poids d'un élément, on peut arriver à doser celui-ci par cette méthode dans le cas où toute pesée serait impossible.

Ces exemples montrent l'utilité de ce dispositif de néphélomètre en chimie analytique, voire même en bactériologie.

Dosage de l'acidité des cuirs,

Par M. Paul NICOLARDOT.

A la suite d'un mémoire paru dans les *Annales des falsifications* (août 1913, p. 435), la question du dosage de SO^4H^2 libre dans les cuirs est redevenue d'actualité. Cette question est, en effet, des plus importantes, et j'ai eu fort souvent à m'en préoccuper.

Je tiens, tout d'abord, à dissiper un malentendu que M. Jalade a créé bien involontairement. Il ne s'agit pas, comme il l'a écrit, de doser le *soufre libre* dans les cuirs tannés, mais l'*acide sulfurique libre*. Le soufre libre n'existe pas dans les cuirs tannés, à ma connaissance du moins, et mes essais ont porté sur plus de 70.000 échantillons. Peut-être verrons-nous un jour apparaître dans les fournitures militaires des cuirs ayant subi un tannage préalable dit au soufre ; mais jusqu'ici aucun cuir fauve présenté

aux adjudications pour les fournitures militaires n'a été soumis à ce traitement. Le soufre n'existe, comme je l'ai montré, que dans les cuirs au chrome tannés à deux bains et dans de mauvaises conditions. De tels cuirs, dont la conservation est douteuse, sont d'ailleurs exclus des fournitures de l'armée.

On sait, en effet, que le soufre disparaît à la longue ; il se transforme plus ou moins rapidement en acides sulfureux et sulfurique sous l'action de l'oxygène de l'air. Si la présence de ces acides est, pour le cuir, une cause certaine d'altération, elle est plus néfaste encore pour les fils des coutures. Les fibres végétales sont, en effet, beaucoup plus sensibles à l'action des acides minéraux que les fibres animales. Les coutures ne tiennent pas, et les cuirs deviennent cassants. Il se produit un phénomène comparable à celui si bien étudié pour les caoutchoucs par M. Trillat, qui a montré que le soufre en excès, non employé pour vulcaniser le caoutchouc, disparaît lentement en fournissant de l'acide sulfurique, qui rend les caoutchoucs cassants.

Si les cuirs renferment SO^4H^2 libre, l'action sera plus rapide, et le cuir s'altérera plus vite encore qu'avec le soufre.

Soufre et acide sulfurique doivent donc être recherchés avec soin dans les cuirs pour éviter des déceptions cruelles au moment de la mobilisation.

Je rappellerai le procédé que j'ai indiqué pour rechercher et doser le soufre libre dans les cuirs au chrome. Après épuisement des copeaux de cuir au Soxhlet continu par le chloroforme, la présence du soufre est révélée immédiatement par la formation de masses jaunâtres, qui flottent au-dessus des matières grasses fondues, après élimination du chloroforme, quand on opère dans les conditions que j'ai décrites (1). Le soufre peut être dosé par oxydation, ou plus simplement, mais avec moins de précision, par filtration sur filtre taré après dissolution à froid des matières grasses par l'éther de pétrole ou par tout autre dissolvant des matières grasses, sans action sur le soufre.

Quant à SO^4H^2 libre, le seul dosage officiel admis par le service de l'intendance est celui indiqué par MM. Balland et Maljean, avec quelques modifications. Leur méthode, qui aurait été reconnue comme la meilleure 7 ans plus tard par l'Association internationale des chimistes du cuir, n'a jamais été admise par le laboratoire de la section technique de l'artillerie. Comme mon prédécesseur et mon ancien chef de service, M. le contrôleur

(1) *Bull. de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nationale*, juin 1908.

Ducru, j'estime que le principe du procédé de MM. Balland et Maljean est loin d'être inattaquable, ainsi que l'affirme M. Jalade. Pour éviter que semblable erreur continue à se perpétuer et aussi pour empêcher la confusion entre soufre et acide sulfurique libre, je n'ai pas cru devoir attendre la publication de l'ensemble de mes travaux (1).

Ayant été chargé, il y a déjà plus de quinze ans, par mon chef de service de reprendre l'étude du procédé de MM. Balland et Maljean, dont l'emploi devait être généralisé et étendu à l'artillerie, je fus amené à constater rapidement certaines causes d'erreur, et, pour deux d'entre elles, je suis heureux d'être entièrement d'accord avec M. Jalade.

Suivant que le cuir était coupé au sécateur, écrasé plus ou moins par les branches de la cisaille ou, au contraire, raboté sous forme de fines lames, l'imprégnation par la solution alcaline était plus ou moins incomplète, l'épuisement du cuir par les autres dissolvants (chloroforme, eau) était plus ou moins difficile, et la chose se conçoit aisément, surtout avec des cuirs nourris. Dès lors, la proportion des composés sulfurés fixés pendant la calcination était plus ou moins grande; la teneur en SO_2 libre, qu'on en déduisait, était, par suite, fort incertaine. M. Jalade a effectué des essais systématiques qui le montrent très nettement, et il a confirmé ainsi les recherches exécutées à la section technique de l'artillerie, recherches qui avaient conduit à adopter, pour préparer des copeaux de cuir, un rabot rotatif en usage depuis une quinzaine d'années au laboratoire central de l'artillerie. J'ai eu le plaisir de la lui montrer, il y a un an environ.

J'ajoute que je suis de son avis sur la durée de l'imprégnation, sur la quantité de solution alcaline et sur l'influence du chauffage au gaz. La nature même de l'alcali a son importance, ainsi que je l'ai observé, et je reviendrai bientôt sur ce point. Mais là ne s'arrêtent point les constatations que j'ai été conduit à faire. Je tiens d'ailleurs à indiquer que, d'après l'opinion de M. Bal-

(1) Je ne reprocherai pas à la méthode de MM. Balland et Maljean d'être inapplicable aux cuirs tannés avec les nouveaux tannins synthétiques qui contiennent du soufre, tout d'abord parce que ces tannins sont d'un emploi récent, inconnu, par suite, de ces auteurs, et ensuite parce que les cuirs livrés à l'Administration militaire doivent être tannés, si non à l'écorce de chêne, comme le prescrivent bien inutilement certains cahiers des charges, sans apporter les moyens de le vérifier, tout au moins avec des tannins naturels et extraits des végétaux. La méthode de MM. Balland et Maljean conduirait à les refuser pour excès d'acide libre, ce qui serait inexact.

land lui-même, sa méthode ne s'appliquait qu'aux cuirs à semelles. Elle ne pouvait pas être étendue sans modifications aux cuirs à harnachement, à cause de la proportion considérable de matières grasses dont ils sont imprégnés.

En 1895, mon prédécesseur, M. le contrôleur Ducru, avait soulevé une objection très grave contre cette méthode d'analyse; elle conduit en effet, écrivait-il, « à compter comme *libre* tout l'acide « sulfurique contenu dans un sulfate neutre dont la base est « volatile ou décomposable par la chaleur, comme, par exem- « ple, le sulfate d'ammoniaque. Or, les fermentations, telles que « celles qui peuvent se produire dans les fosses, dégagent de « l'ammoniaque ou des bases complexes analogues, qui saturent « nécessairement tout l'acide sulfurique qui peut se trouver « présent. L'application de la méthode proposée peut donc con- « duire à de graves erreurs. »

« Il est bien évident d'ailleurs que l'action sur le cuir d'un « *sulfate neutre*, corps inerte, ne saurait être assimilée à celle de « l'acide sulfurique libre. »

Mon prédécesseur était en droit de conclure qu'il n'était pas possible d'appliquer à la réception des cuirs de l'artillerie la méthode d'analyse proposée par MM. Balland et Maljean.

Une première étude de la question avait donc conduit le laboratoire de la section technique à adopter l'usage du rabot.

Mais, vers le commencement de l'année 1903, de nouvelles plaintes ayant été formulées contre les cuirs acides livrés au service de l'intendance, la question dût être étudiée à nouveau et, à la suite de la communication de M. Gabriel Bertrand, faite le 24 juillet 1903 à la Société de chimie, je songai à appliquer sa méthode très élégante au dosage du soufre dans la peau. La combustion dans la bombe permet de retrouver tout le soufre.

Les chiffres trouvés par ce procédé, d'une précision parfaite, étaient toujours supérieurs et souvent de plus de 1/2p.100 à ceux fournis par la méthode de MM. Balland et Maljean, même en s'entourant de toutes les précautions possibles et en obtenant des résultats toujours concordants avec cette dernière méthode. La teneur en soufre des peaux et des cuirs était variable suivant le point où était prélevé l'échantillon et, fort souvent, supérieure au taux admis par les auteurs précédents.

Ces résultats me permirent d'affirmer à M. le Directeur de l'intendance qu'il était nécessaire de relever le taux de soufre fixé à 0,18 pour 100 parties du cuir sec, exprimé en acide sulfurique monohydraté (SO^+H^2) d'après MM. Balland et Maljean, et cela pour tenir compte des incertitudes de leur méthode. J'avais

conseillé d'élever le chiffre jusqu'à 0,5p.100. Si je ne pus pas obtenir cette tolérance, je réussis à faire exprimer l'acide sulfurique, non en acide monohydraté, mais en anhydride. L'expression ne correspondait évidemment pas à la réalité, mais elle permettait d'élargir la tolérance.

Enfin, vers 1907, au moment où des livraisons nombreuses étaient faites aux services du Ministère de la Guerre, je dus étudier à nouveau la question. Grâce au bienveillant concours de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, je pus entreprendre une étude systématique des peaux et des cuirs et étudier en particulier les méthodes d'analyse. Des modifications avaient été d'ailleurs apportées au procédé primitif de MM. Balland et Maljean.

M. Ferdinand Jean (1) avait proposé autrefois d'épuiser les copeaux de cuir à l'aide de l'alcool contenant un peu d'alcali, afin de déterminer leur teneur en SO^4H^2 . Il voulut bien me le signaler. Je fus alors conduit à reprendre mes essais antérieurs sur l'épuisement des cuirs, d'autant plus que certains tanneurs avaient, depuis longtemps déjà, substitué, pour le gonflement des peaux et l'acidification des jus, à l'acide sulfurique, si facile à déceler, des acides organiques tout aussi actifs et presque aussi dangereux pour la *conservation* du cuir, quand ils sont employés à forte dose et retenus en trop grande quantité par le cuir. Ces acides, un peu plus coûteux que SO^4H^2 , présentent sur lui le grand avantage d'être difficiles à rechercher et à doser.

Dans l'intervalle, M. Meunier (2), le savant professeur de l'Ecole de Lyon, avait apprécié ainsi la méthode de MM. Balland et Maljean : « Cette méthode présente donc une cause d'incertitude qui, à mon avis, doit la faire rejeter comme méthode officiellement admise. »

Avec une très grande netteté, M. Meunier montra que les divers procédés proposés par MM. Balland et Maljean et par MM. Nihoul et de Koninck, plus ou moins modifiés par lui, ne permettaient pas de déterminer exactement le soufre total contenu dans un cuir.

En remplaçant le carbonate de potasse par un mélange à parties égales de potasse et de nitrate de potasse, il obtenait des chiffres plus élevés, plus du double (296 milligr. de SO^3 , au lieu de 141 milligr.) par exemple. En augmentant la proportion de

(1) *Revue de chimie analytique*, 1895.

(2) *Collegium*, 2^e note reçue le 31 juillet 1906.

nitrate, la teneur en soufre augmentait aussi, mais un grand nombre d'essais explosaient à l'incinération. Dans l'impossibilité de déterminer exactement les conditions dans lesquelles il faut se placer pour éviter une explosion, il dut abandonner cette méthode.

La méthode de MM. Nihoul et de Koninck, modifiée légèrement, lui a fourni des résultats meilleurs, mais, à cause de la présence d'une grande quantité de sels de calcium, le dosage de SO_4H^2 est difficile.

Il fût amené à brûler le cuir dans l'oxygène à la bombe, sous une pression de 30 atmosphères, après l'avoir préalablement imprégné d'alcali et séché, et à proposer cette méthode comme la meilleure. Si j'ai rappelé mes recherches, ce n'est point pour une vaine question de priorité, mais pour confirmer, comme je l'ai déjà fait en 1908, les conclusions présentées par M. Meunier.

La seule différence entre nos deux manières d'opérer est qu'il me paraît inutile d'arroser le cuir avec un alcali, puis de le sécher avant de le brûler. Toute la peau et tout le cuir sont brûlés, même avec une quantité d'oxygène inférieure à 30 atmosphères, et le soufre est transformé en acide sulfurique sans addition d'alcali.

Pour permettre le dosage exact du soufre dans les carburants (pétrole, benzol, huile de houille) et dans les cuirs, j'ai été conduit à construire une bombe de grande capacité, à fermeture rapide, que j'ai présentée en octobre 1913 à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale et qui permet de doser très facilement le soufre dans les cuirs par la méthode que M. Meunier a eu le mérite de signaler le premier comme la meilleure.

Je crois, en outre, être arrivé, il y a déjà près de quinze ans, à une méthode permettant de doser directement et seulement SO_4H^2 libre, sans avoir à tenir compte ni du soufre de la peau, ni des sulfates neutres contenus naturellement dans les cuirs, et aussi de déterminer l'acidité totale des cuirs avec une précision très suffisante. Mes recherches ont été communiquées à la Société d'encouragement, mais, ne les ayant jamais publiées, je crois devoir le faire aujourd'hui pour permettre de les discuter et d'en vérifier la valeur.

J'avais été frappé de voir que M. Ferdinand Jean avait proposé d'épuiser les cuirs, non pas à l'eau, mais à l'alcool. alors que les cuirs sont tannés en présence de l'eau. La première question qui se posait était de savoir combien la peau ou les cuirs peuvent absorber d'acide sulfurique et s'il est possible, par un lavage méthodique à l'eau, de leur enlever tout l'acide ainsi

ajouté. Les essais effectués sur la peau elle-même montrent qu'elle ne perd jamais tout l'acide sulfurique qu'elle a fixé et qu'il en est de même pour d'autres acides et même pour certaines bases. Voici un exemple, pris au hasard :

3gr.8150 de peau, séchée dans le vide et reverdie, après avoir été plongés pendant deux jours dans une solution de SO^4H^2 en renfermant 4gr.9 par litre, ont absorbé 0gr.2362.

Le morceau de peau a dégorgé dans l'eau distillée, au bout de deux jours, 0gr.0588.

Pendant deux autres jours dans de l'eau distillée, 0gr.025.

Après une digestion nouvelle, pendant quatre jours, la peau a perdu : 0gr.0176.

Après une nouvelle digestion de quatre jours encore, 0gr.0147.

Même après vingt jours, dans une nouvelle digestion, la peau n'a cédé que 0gr.0102.

Au bout de ce long temps, la peau a donc conservé près de 47p.100 de l'acide sulfurique qu'elle avait absorbé.

Avec les cuirs complètement tannés, il y a encore absorption d'acide et d'autant plus qu'ils sont plus nourris. Des cuirs tannés à l'écorce de chêne ou au tannage rapide ont absorbé, dans une solution à 1p.100 de SO^4H^2 , 1p.100 environ d'acide, alors que l'autre moitié des mêmes cuirs, nourris en plein suif et renfermant 30p.100 de matières grasses, en a fixé près de 1,5p.100 de son poids total. Cet acide ne s'élimine pas facilement avec l'eau froide, et, au bout de sept jours, le cuir retient encore 20p.100 environ de l'acide fixé, après une immersion de 24 heures seulement dans la solution acide. Mais ici l'élimination est déjà plus rapide, et elle est complète en opérant à chaud. Il est inutile d'opérer l'épuisement avec l'alcool.

Pour faciliter l'action de l'eau, le cuir nourri est traité avec un chloroforme exempt de composés sulfurés. Les matières dissoutes dans le chloroforme, après dessiccation, sont divisées en trois portions; dans l'une, on recherche le soufre total à la bombe; sur une autre, on recherche SO^4H^2 par ébullition avec le chlorure de baryum acidifié par un peu d' HCl ; enfin, la troisième partie est calcinée, et les sulfates fixes sont recherchés dans les cendres. Généralement, il n'y a que des traces d'acide sulfurique ou de sulfates.

Les copeaux des cuirs lissés, ou débarrassés par le chloroforme de leurs matières grasses, sont ensuite portés à l'ébullition pendant trois heures avec de l'eau. Après filtration, l'acidité de la liqueur est déterminée au moyen du papier de tournesol

par le procédé à la touche. L'acide sulfurique et les sulfates solubles sont dosés par addition de chlorure de baryum.

Cet essai est contrôlé par un autre essai, qui consiste à faire bouillir le cuir avec le même volume d'eau et pendant le même temps, mais en présence de carbonate de baryum. Après filtration, l'acidité de la liqueur est encore déterminée par le papier de tournesol et à la touche. Quelques gouttes de SO^4H^2 sont ajoutées pour précipiter la baryte passée en solution, s'il y en a.

Après filtration de ce précipité, la liqueur est concentrée, calcinée pour rechercher encore la baryte passée en solution sous forme de combinaisons complexes et non précipitable par SO^4H^2 , même à chaud.

Le résidu insoluble est repris, après filtration, par une solution bouillante et diluée d'HCl. La partie insoluble, après calcination, renferme, à l'état de sulfate de baryte, l'acide sulfurique provenant de l'acide libre et des sulfates solubles.

Ces deux essais permettent de déterminer :

1° L'acidité totale du cuir ;

2° L'acidité sulfurique libre.

Voici, par exemple, les résultats obtenus avec un cuir tanné en trois jours dans un jus acide (tous les résultats sont exprimés en acide sulfurique SO^4H^2) :

Par la bombe	3,50
Par le procédé Balland et Maljean (acide total) . .	2,53
Par le procédé Balland et Maljean dans les cendres (acide fixé)	1,58
Acidité totale par ébullition à l'eau	1,96
Acidité dans la liqueur filtrée après ébullition en présence de CO^3Ba	1,568
Sulfate de baryte dans la liqueur après addition de SO^4H^2	0,08
Sulfate de baryte dans la liqueur non précipité après addition de SO^4H^2 , filtration et calcination	néant
Sulfate de baryte dans les cendres du cuir bouilli par HCl à chaud.	1,20

Par la méthode de MM. Balland et Maljean, on trouve donc 0,955p.100, et l'on ne dose pas l'acidité totale.

En retranchant le chiffre de l'acide fixé de celui fourni par la bombe, on obtient 1,92p.100, chiffre presque identique à l'acidité totale fournie par l'ébullition à l'eau, et cependant, comme ces essais le montrent, l'acidité n'est pas due à l'acide sulfurique seul.

Cet essai a été contrôlé par d'autres essais. Le cuir, après ébullition avec l'eau, a été filtré. La liqueur a été portée à l'ébullition avec du carbonate de baryum, et le cuir bouilli à nouveau en présence de carbonate de baryum.

Voici les résultats obtenus, exprimés en SO^4H^2 :

Acidité de la liqueur après ébullition avec CO^3Ba	1,08
Baryte en solution précipitable par SO^4H^2 à chaud	néant
Baryte en solution non précipitable par SO^4H^2 à chaud	néant
Précipité de sulfate de baryte après reprise par HCl	0,53
Résidu bouilli avec CO^3Ba , acidité de la liqueur	0,245
Baryte en solution précipitable	néant
Baryte en solution non précipitable par SO^4H^2	néant
Précipité de SO^4Ba après reprise par HCl	0,604

Les chiffres sont assez voisins, surtout si l'on tient compte de l'hétérogénéité de la matière.

Dans un autre essai, le carbonate de baryte a été remplacé par la magnésie : l'acidité après ébullition a été nulle. Les acides contenus dans le cuir, trop peu énergiques pour attaquer le carbonate de baryum, le sont assez cependant pour neutraliser la magnésie. Par addition de chlorure de baryum, le précipité de sulfate de baryum correspondait à 4gr.24.

Je n'insiste pas sur les procédés que j'ai employés pour tenir compte de la magnésie passée en solution par simple dissolution. Avec la magnésie, il a été possible de retrouver des chiffres très voisins des précédents. L'emploi du carbonate de baryum me paraît préférable au point de vue de la rapidité des opérations.

Deux cuirs livrés au service de l'intendance, dans lesquels avait été trouvé environ 4,2p.100 d'acide sulfurique libre, ont fourni (résultats exprimés en SO^4H^2) :

A la bombe	Balland et Maljean			Ebullition à l'eau seule Acidité de la liqueur
	total	fixé	d'où	
2,38	1,93	0,67	1,26	3,18
2,15	1,50	0,39	1,11	2,45
Ebullition eau et CO^3Ba Acidité de la liqueur		SO^4Ba dans le résidu après HCl		Baryte passée en solution
1,715		1,38		néant
1,22		1,28		néant

Cette méthode ne peut jamais, théoriquement, fournir toute l'acidité et, par conséquent, elle sera toujours à l'avantage du fournisseur, qui ne pourra pas la suspecter ; pratiquement, il est possible d'épuiser presque totalement le cuir, et, par suite, de connaître son acidité totale et celle due à l'acide sulfurique. Les sulfates en présence d'un acide libre, même faible, fournissent toujours un peu d'acide sulfurique.

En résumé, la méthode de MM. Balland et Maljean, même perfectionnée, ne fournit pas de résultats certains. Le meilleur procédé pour déterminer la teneur en soufre total consiste à brûler les copeaux de peau ou de cuir dans une bombe de grande capacité, sous une pression de 10 atmosphères au plus, l'oxygène en excès ralentissant la combustion en jouant le rôle de gaz inerte. L'acidité totale d'un cuir peut être déterminée d'une manière suffisamment précise par ébullition en présence de carbonate de baryte. En déterminant l'acidité de la liqueur, on contrôle l'acidité totale ; il est encore possible d'y arriver, mais d'une manière plus longue et moins précise au moyen de la magnésie.

Enfin, le meilleur moyen de reconnaître la valeur d'un cuir tanné à cœur et de voir, en particulier, s'il est acidé, est l'essai dynamométrique avec mesure de l'allongement. Plus un cuir est résistant, meilleur il est.

Détermination pratique et rapide de certains éléments solubles des terres arables,

Par M. A. HUTIN.

Lorsqu'on examine des terres salées ou magnésiennes, en vue de les épuiser par l'eau (dessalement), ainsi que dans le cas courant de l'utilisation d'anciennes tourbières ou marais, pour y faire de la culture, il arrive souvent qu'on demande au chimiste la détermination des éléments suivants :

- 1^o Extrait sec total ;
- 2^o Sels minéraux totaux ; d'où, par différence avec l'extrait sec total, la proportion des matières organiques solubles ;
- 3^o Alcalinité des terres (évaluée à tort, comme on le verra plus loin, en CO^3Na^2) ;
- 4^o Chlorures totaux.

Ces dosages, bien qu'étant du domaine courant de l'analyse minérale appliquée à l'agriculture, comportent, dans certains cas, des difficultés dues surtout à la petite quantité de ces éléments qui se trouvent dans les terres.

Nous croyons donc utile d'insister sur certaines particularités

de ces dosages, sur certains tours de main que nous sommes heureux de signaler à nos collègues.

1^o *Extrait sec total.* — Si on laisse de côté les terres salées et magnésiennes, le chiffre représentant l'extrait sec total diffère peu du chiffre représentant l'extrait sec calciné. Voici quelques données numériques se rapportant à un kilogr. de terre fine sèche.

Numéros des sols et sous-sols	Extrait sec total	Extrait sec calciné au rouge sombre
1 { Sol {	Chiffres en général peu différents de ceux de la colonne de droite	3,50 gr.
{ Sous-sol {		4,72 »
2 { Sol {		3,79 »
{ Sous-sol {		4,72 »
3 { Sol {		3,30 »
{ Sous-sol {		8,80 »
4 { Sol {		3,40 »
{ Sous-sol {	0,97 »	
5 { Sol {	1,08 »	
{ Sous-sol {	0,84 »	
6 { Sol {	2,50 »	
{ Sous-sol {	2,10 »	
7 { Sol {	1,52 »	
{ Sous-sol (1) {	2,92 »	

Numéros des sols	Extrait sec total	Extrait sec calciné au rouge sombre
C { Sol {	1,16 gr.	0,38 gr.
{ Sous-sol {	2,68 »	0,23 »
D { Sol {	0,58 »	0,31 »
{ Sous-sol {	2,57 »	0,30 »
E { Sol {	1,20 »	0,79 »
{ Sous-sol {	1,52 »	0,23 »
F { Sol {	1,26 »	0,61 »
{ Sous-sol {	2,09 »	0,18 »
G { Sol {	2,69 »	1,70 »
{ Sous-sol {	1,40 »	1,01 »
H { Sol {	0,90 »	0,73 »
{ Sous-sol {	0,49 »	0,46 »
I Sol {	1,36 »	0,97 »

Comme on le voit, il s'agit d'opérer sur de grandes masses de terre fine sèche.

(1) On notera que, pour les terres portant les numéros 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, il s'agit de sols à peu près normaux pour la culture de la canne à sucre; au contraire, les terres C, D, E, H, G, H et I sont des anciennes tourbières utilisées pour la culture de la canne, après défonçage, drainage et écobuage: il s'ensuit que les matières organiques solubles totales y abondent, ce qui explique la grande différence existant entre l'extrait sec total et l'extrait sec minéral.

1 kilo de cette dernière est mis dans un récipient quelconque ; on y ajoute 1 litre d'eau distillée, en ayant soin de bien malaxer le tout. On agite toutes les demi-heures, et on laisse en contact pendant 24 heures.

Si l'on filtrait tout de suite le liquide surnageant, on obtiendrait dans beaucoup de cas un louche très fort.

Deux procédés se présentent pour éviter cet inconvénient :

1° Filtrer sur un grand filtre sans plis, préalablement garni de pâte à papier pure et sèche (1) ;

2° Filtrer après addition préalable de 25 à 50 cc. d'une solution saturée de SO^4Ca pur précipité et sec.

Dans l'un et l'autre cas, le filtratum est limpide et absolument exempt d'argile colloïdale.

La liqueur limpide étant obtenue, nous en prendrons 250 à 500 cc. ou davantage, suivant la richesse présumée de l'eau d'épuisement en éléments minéraux et organiques.

Pour évaporer cette liqueur, nous recommandons le procédé économique suivant, qui peut être utilisé par les laboratoires dépourvus de vases de platine.

Découper, dans une feuille d'aluminium mince, des cercles de 15 à 18 centim. de diamètre ; en former à l'aide du tas et d'un marteau des capsules plates à bec de 12 à 15 centim. de diamètre et de 4 centim. de flèche, dont la contenance est de 70 à 90 cc. et dans lesquelles on effectue l'évaporation des 500 cc., par portion de 80 cc., en l'espace, de 3 à 4 heures, sur une plaque d'amiante, avec une ébullition lente, et sans danger de projections ; lorsqu'on arrive à un volume de 50 cc., on achève l'évaporation au bain-marie.

En opérant ainsi, la capsule d'aluminium n'est nullement souillée de noir de fumée et peut être placée sur le plateau de la balance.

Ces capsules pèsent à peine 12 gr. ; il est donc aisé de faire une pesée au 1/2 milligr.

Nous avons procédé ainsi plus de 500 fois pour constater les variations de composition des eaux d'irrigation des Haciendas

(1) Rappelons ici la préparation de la pâte à papier suivant le procédé indiqué par le regretté Henri Lasne : faire un mélange à volumes égaux de HCl et de AzO^3H ordinaires ; y tremper des débris de papier à filtrer blanc ordinaire jusqu'à obtention d'une épaisse bouillie ; laver par décantation dans une grande terrine pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que l'eau ne soit plus acide au tournesol. Cette opération est très longue. Grâce à cette pâte, employée soit humide, soit sèche, on arrive à colmater parfaitement les filtres les plus ordinaires.

de San Nicolàs et de Paramonga, au Pérou (département de Huacho).

2° *Sels minéraux totaux.* — La capsule précédente est chauffée doucement sur un bec à alcool ; le noircissement disparaît, et, en évitant la décrépitation des chlorures alcalins et alcalino-terreux, on peut peser après refroidissement.

La différence entre les deux pesées donne la matière organique soluble.

Nous préférons procéder de la manière suivante :

Le contenu de la capsule d'aluminium est repris par le *minimum* d'eau bouillante, détaché à l'aide d'un agitateur coiffé d'un caoutchouc, puis versé dans une capsule mince de nickel, en ayant soin de rincer plusieurs fois.

On évapore au bain-marie, puis au bain d'air, et avec beaucoup de soin, afin d'éviter la décrépitation des chlorures alcalins.

3° *Alcalinité de la terre.* — Au sujet de cette détermination, nous faisons remarquer que beaucoup de chimistes évaluent cette alcalinité en CO^3Na^2 , alors que ce n'est qu'exceptionnellement que les terres en contiennent.

En général, le traitement de la terre fine par l'eau n'a pour effet que de dissoudre CO^3Ca , s'il y en a, dans la proportion du coefficient de solubilité de cette substance, qui, on le sait, est de 0gr.19 par litre.

Dans les terres provenant de la désagrégation des roches magnésiennes, mais surtout dolomitiques, CO^3Mg se dissout dans la proportion de 0gr.90 par litre.

On ne devrait donc pas calculer l'alcalinité des terres en CO^3Na^2 . Nous nous sommes néanmoins conformé à cet usage.

Voici quelques chiffres obtenus avec des terres très différentes :

Alcalinité exprimée en gr. de CO^3Na^2 par kilogr. de terre fine		
Soils	Sous-sols	Observations
0.84	0.68	Terre normale pour la culture de la canne
0.42	0.50	id.
0.76	0.86	id.
1.11	0.81	id.
0.99	0.75	id.
0.76	0.66	Terre defectueuse pour la culture de la canne
0.85	0.61	id.
0.38	0.19	Très bonne terre pour la culture de la canne
0.25	»	Terre defectueuse pour la culture de la canne
0.12	0.04	id.

Pour déterminer l'alcalinité, on opère sur une quantité de liquide correspondant, suivant les cas, à 350 gr. ou 200 gr. de terre fine. On opère à l'ébullition ; on emploie l'acide sulfurique N/10, et, comme indicateur, l'héliantine au 1/1000.

Le virage n'est pas toujours d'une netteté parfaite.

Pour terminer cet aperçu, nous nous bornerons à dire que nous dosons les chlorures par la méthode bien connue de Charpentier-Volhardt.

Il y a seulement lieu d'observer que, alors que certains près salés et magnésiens des Haciendas de Paramonga et de San Nicolas contenaient de 225 à 550 milligr. de Cl par kilo de terre fine sèche, il y avait d'autres champs qui n'en contenaient que des traces (de 10 à 25 milligr. par kilo). Il y a donc lieu de faire un essai préalable avant d'effectuer le dosage.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Causes d'erreur dans le dosage de l'iode. —

M. LECLÈRE (Société de pharmacie de Paris, séance du 4 mars 1914). — Mohr a déjà mis en garde les chimistes contre les causes d'erreur qui peuvent résulter de la présence des carbonates et des bicarbonates alcalins lorsqu'on dose l'iode par l'hyposulfite de soude. D'après M. Leclère, tous les corps à réaction alcaline exercent la même action perturbatrice, d'où il résulte que le titrage de l'iode par l'hyposulfite de soude (ou inversement) n'est exact qu'en milieu neutre ou très légèrement acide.

Les essais auxquels s'est livré M. Leclère ont été faits avec des solutions décimales d'iode et d'hyposulfite de soude. Quant aux solutions des différents bicarbonates ou carbonates, de phosphate de soude, de borate de soude, elles ont été préalablement additionnées d'iode jusqu'à très légère coloration jaune.

En opérant sur une solution saturée de bicarbonate de potasse, contenant 10 cc. de solution d'iode N/10, on a employé seulement 6 cc.5 de solution d'hyposulfite au lieu de 10 cc., soit une erreur de 35 p.100 par défaut.

Avec une solution saturée de bicarbonate de soude, il a fallu 8 cc.2 d'hyposulfite, soit une erreur de 18 p.100.

Avec une solution saturée de borax, on a versé 6 cc.4 d'hyposulfite, soit une erreur de 37 p.100.

Avec une solution saturée de phosphate disodique, on a employé 9 cc.3 d'hyposulfite, soit une erreur de 7 p.100.

Avec une solution non saturée de carbonate d'ammoniaque, il a fallu 4cc.5 d'hyposulfite, soit une erreur de 55 p.100.

Si l'on verse l'iode dans l'hyposulfite de soude, l'erreur est alors par excès; c'est ainsi que, dans le cas d'une solution saturée de bicarbonate de potasse, additionnée de 10cc. d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude, on doit ajouter 11cc. de solution N/10 d'iode au lieu de 10cc., soit une erreur de 10 p.100 par excès.

La température joue un grand rôle dans les titrages d'iode en milieu alcalin; plus la température est élevée, plus l'erreur est considérable.

Les résultats peuvent encore varier suivant qu'on verse plus ou moins rapidement l'hyposulfite de soude dans la solution d'iode alcaline. M. Leclère a pris 10cc. d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude additionnée de 10cc. de solution de borax; en versant *rapidement* la solution d'iode N/10, on a employé 11cc.2; en versant *goutte à goutte*, il n'en faut plus que 10cc.6.

La dilution des liqueurs ne semble exercer aucune influence sur les résultats.

Il est donc indispensable, lorsqu'on a l'occasion de faire un titrage d'iode en présence d'un composé alcalin, de ramener à la neutralité le liquide sur lequel on opère. Il n'y a aucune difficulté en ce qui concerne l'hyposulfite de soude, qui est incolore et qu'on neutralise, s'il y a lieu, par addition d'acide dilué en présence de l'hélianthine. L'hyposulfite ne peut pas être acide, car s'il l'était, il serait assez rapidement décomposé. Il y a pourtant un cas où l'excès d'acide est inadmissible; c'est celui où il y aurait un iodate, ce qui conduirait à une erreur due à une cause différente de celle signalée ci-dessus.

La neutralisation d'un liquide contenant de l'iode libre est plus difficile; M. Leclère s'est arrêté au mode opératoire suivant: un certain volume de solution iodée est décoloré par l'hyposulfite de soude, puis additionné d'une goutte d'hélianthine à 1p.1000; on neutralise par l'acide sulfurique N/10, et l'on note la quantité d'acide employée.

On prélève une deuxième prise d'essai semblable à la précédente; on ajoute la quantité d'acide déterminée dans l'opération portant sur la première prise d'essai; on titre ensuite par l'hyposulfite N/10 comme à l'ordinaire, puisque le mélange se trouve neutralisé par l'addition d'acide faite dans la première opération.

Modification de la réaction de Guglielmo pour la caractérisation de l'atropine. — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1914). — Pour caractériser l'atropine, Guglielmo a proposé de mettre dans un

tube une pincée de cet alcaloïde ou d'un de ses sels avec 1 cc. de SO^4H^2 pur, de chauffer jusqu'à brunissement du mélange et d'ajouter alors 1 cc. d'eau ; il se dégage une odeur d'aubépine.

Pfeiffer a constaté qu'en ajoutant au mélange ci-dessus, lorsqu'il est bouillant, un peu de bichromate de potasse, on perçoit l'odeur d'amandes amères.

D'après Brunner, cette réaction peut être obtenue en suivant un mode opératoire consistant à déposer un peu d'alcaloïde sur des cristaux d'acide chromique et à chauffer jusqu'à réduction de cet acide et son virage au vert.

M. Labat propose d'effectuer en un seul temps la réaction de Guglielmo modifiée par Pfeiffer ; on opère de la façon suivante : on met dans un tube à essai une pincée d'atropine ou d'un de ses sels ; on ajoute 2cc. de SO^4H^2 dilué au dixième et une goutte d'une solution saturée de bichromate de potasse ; on fait bouillir, et l'on perçoit nettement l'odeur d'aubépine ; si l'on continue l'ébullition, cette odeur fait place à celle d'aldéhyde benzoïque.

Cette dernière odeur peut être perçue si l'on emploie comme réactif la solution d'hypobromite de soude utilisée pour le dosage de l'urée ; pour cela, on verse sur l'atropine 1 à 2 cc. d'eau et 10 à 15 gouttes de solution d'hypobromite de soude, et l'on fait bouillir.

L'hyoscyamine se comporte vis-à-vis de ces réactifs de la même façon que l'atropine.

Procédé pour caractériser l'acide benzoïque en présence de phénols et d'acide salicylique. —

M. L. ROBIN (*Annales des falsifications* de mai 1913). — Il existe une réaction très sensible qui permet de déceler la présence de l'acide benzoïque ; cette réaction consiste à le transformer en acide métadinitrobenzoïque et à réduire cet acide par le sulfure d'ammonium ; il se produit alors un composé aminé qui colore en rouge la liqueur ; ce procédé n'est pas applicable en présence de plusieurs dérivés phénoliques et de l'acide salicylique. Lorsqu'on se trouve en présence de ces corps, on est obligé de s'en débarrasser en les détruisant par le permanganate de potasse, en milieu sulfurique ; l'acide benzoïque échappe à cette réaction.

Si l'on est amené à caractériser l'acide benzoïque dans les diverses denrées alimentaires, voici comment on procède.

Matières grasses, beurres, etc. — On introduit dans une boule à décantation 50cc. d'eau distillée, 15cc. d'alcool à 95° (1) et 0gr.40 ou 0gr.50 de bicarbonate de soude ; on ajoute 25 à 30 gr. de la matière grasse à analyser, préalablement fondue et chaude ; on agite en retournant la boule plusieurs fois ; après un repos de

(1) L'addition d'alcool a pour but d'éviter l'émulsion.

quelques minutes, on décante dans un ballon le liquide alcalin hydroalcoolique; on acidifie ce liquide à l'aide de quelques gouttes de SO^4H^2 ou d' HCl , et l'on chauffe; lorsque le liquide commence à bouillir, on retire du feu; on ajoute une bonne pincée de talc; on agite, et l'on verse sur un filtre sans plis mouillé; lorsque le filtratum est refroidi, on l'agite avec 40cc. d'éther; on laisse reposer; on décante la partie aqueuse; on lave une fois l'éther en l'agitant avec un mélange de 20cc. d'eau et 5cc. d'alcool à 95°; enfin, l'acide benzoïque est enlevé à l'éther par agitation de ce dernier avec 20cc. d'eau additionnés de 0gr.20-0gr.30 de bicarbonate de soude et d'alcool fort.

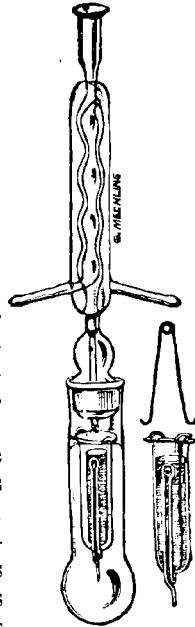
Lait. — On prend dans un ballon 10cc. d'une solution de SO^4H^2 à 5p.100 et 20cc. d'alcool à 95°; on ajoute 50cc. de lait en un mince filet, tout en agitant le ballon; après un repos de 5 minutes, on jette sur un filtre à plis; on recueille le filtratum dans une boule à décantation; on ajoute 50cc. d'éther, et l'on remplit le ballon; on agite en retournant plusieurs fois le ballon; on laisse s'écouler la portion aqueuse sous-jacente du mélange; on lave la couche étherée avec de l'eau légèrement alcoolisée et on l'épuit par une solution de bicarbonate de soude comme il est dit plus haut.

Boissons fermentées; vins, bières, etc. — On prend 50 à 60cc. de boisson, qu'on additionne de quelques gouttes de SO^4H^2 ou d' HCl ; on agite avec 40 à 50cc. d'éther; après repos et séparation de la couche aqueuse inférieure, on agite la couche étherée avec la solution de bicarbonate de soude.

Quelle que soit la matière alimentaire traitée par les procédés ci-dessus décrits, on obtient finalement une solution hydroalcoolique de bicarbonate de soude qui renferme à la fois l'acide benzoïque, l'acide salicylique et le phénol, si la matière analysée en contient; on évapore cette solution pour chasser l'alcool; on reprend le résidu par un peu d'eau; on acidifie la solution à l'aide de quelques gouttes de SO^4H^2 ; on maintient à une température de 80°; on ajoute goutte à goutte une solution de permanganate de potasse au dixième, jusqu'à coloration rose persistante; on laisse refroidir; on verse le liquide dans une boule à décantation; on le traite par l'éther; on agite la liqueur étherée avec une solution faible de bicarbonate de soude; on évapore cette dernière liqueur au bain-marie dans une capsule de porcelaine; on nitre le résidu pour le transformer en acide dinitrobenzoïque; on traite ce dernier acide par le sulfure d'ammonium, qui donne lieu à la coloration rouge dont il est question dans le début de cet article.

Dosage des lipoides dans le sérum sanguin. — MM. GRIMBERT et LAUDAT (*Journal de pharmacie et de chimie* des 1^{er} et 16 février 1914). — *Dosage de la totalité des lipoides.*

— Cette méthode consiste, en premier lieu, à extraire les lipoides contenus dans le sérum : à cet effet, on prend 20 cc. de sérum (40 cc. suffisent dans les cas pathologiques exceptionnels où l'on soupçonne la présence d'une quantité de graisses notablement supérieures à la normale), auxquels on ajoute 100 cc. d'alcool à 95° (l'alcool absolu ne donne pas de meilleurs résultats) ; après un contact de 6 heures, on filtre en se servant de la cartouche en papier de l'appareil Kumagawa et Suto, dans laquelle on entraîne finalement le coagulum de matières protéiques ; le filtratum est mis à part, et l'on procède à l'épuisement du résidu dans l'appareil de Kumagawa et Suto (1) au moyen de 50 à 60 cc. d'alcool à 95° ; les liqueurs alcooliques sont réunies ; on distille l'alcool jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le ballon qu'un résidu de 30 cc. environ ; ce résidu est transvasé dans une capsule de porcelaine et évaporé au bain-marie, puis séché à l'étuve à 50° ; l'extrait sec ainsi obtenu est traité par l'éther anhydre (préparé par distillation sur le sodium) à plusieurs reprises jusqu'à ce que ce dissolvant ne laisse pas de résidu en s'évaporant ; on réunit les liqueurs éthérées ; on centrifuge dans des tubes à bec de 40 cc. ; on décante dans une capsule tarée, et l'on évapore à basse température ; l'extrait éthéré ainsi obtenu est séché à 50° et pesé ; il représente à l'état brut la totalité des graisses neutres, des acides gras préexistants, des lipoides phosphorés et de la cholestérine soit libre, soit éthérifiée.



Cholestérine libre. — Pour doser la cholestérine libre, on met à profit la propriété qu'elle possède de former avec la digitonine une combinaison insoluble dans l'alcool et dans l'éther (les éthers de la cholestérine ne donnent lieu à aucune combinaison semblable). La combinaison se produit entre 1 partie de cholestérine et 3 parties de digitonine ; elle se forme à l'ébullition et se sépare par refroidissement.

Soit donc 0gr.20 le poids de l'extrait éthéré obtenu par la méthode d'extraction appliquée comme il vient d'être dit ; on

(1) Cet appareil, représenté par la figure ci-dessus, est une sorte d'appareil de Soxhlet, dans lequel la substance à épuiser est plongée dans la vapeur même du liquide dissolvant ; il se compose d'un ballon à large col, relié à un réfrigérant à reflux. A l'intérieur du col du ballon, se trouve, suspendu par de petites griffes, un cylindre de verre qui est muni d'un siphon et dans lequel se trouve une cartouche de papier destinée à contenir la matière à épuiser.

dissout cet extrait dans 10 cc. d'alcool absolu ; on porte la solution à l'ébullition, et on l'additionne de 10 cc. d'une solution de digitonine à 1 p.100 (pour la plupart des sérums humains, il suffit de mettre un poids de digitonine égal à la moitié de celui de l'extrait ; pour les sérums d'ictériques, on peut en mettre davantage ; d'ailleurs, un excès de digitonine ne nuit pas) ; on ajoute à la liqueur bouillante une quantité d'eau suffisante pour faire baisser le titre alcoolique à 95° (dans l'exemple choisi, il en faut environ 1 cc.5) ; la combinaison se précipite ; après un repos d'une heure, on centrifuge ; on lave le culot à l'aide de l'alcool à 95°, pour enlever l'excès de digitonine, puis à l'aide de l'éther pour enlever toute trace de graisses et de lipoides ; on le sèche et on le pèse. Le poids obtenu, multiplié par le facteur 0,2431, donne le poids de la cholestérine libre contenue dans la prise d'essai.

Les solutions alcooliques ci-dessus obtenues, réunies, contiennent, en plus des matières grasses et des lipoides, l'excès de digitonine qui n'est pas entré en combinaison avec la cholestérine libre ; pour enlever cette digitonine, on concentre la liqueur au volume de 20 cc. ; on ajoute 100 à 150 cc. d'éther (c'est-à-dire un grand excès) ; on ajoute également le liquide éthéré qui a servi à laver la combinaison de cholestérine et de digitonine ; celle-ci est alors précipitée ; après un repos d'une heure, on décante ; on centrifuge et on lave le précipité plusieurs fois à l'éther, pour redissoudre toutes les matières grasses (dont on vient de séparer la cholestérine libre) ; on réunit les liqueurs éthérées ; on les évapore ; on reprend le résidu par l'alcool.

Saponification. — La solution alcoolique ainsi obtenue est chauffée au bain-marie pendant 3 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant avec de la potasse en solution dans l'alcool à 70° au titre N/2,5 à raison de 25 cc. pour 0 gr.20 de résidu ; lorsque la saponification est effectuée, on distille l'alcool ; on reprend le résidu par l'eau chaude ; on met les acides gras en liberté par addition d'acide nitrique dilué, et l'on épuise le tout à deux reprises à l'aide de l'éther ; on décante la couche aqueuse A, qu'on met de côté pour servir ultérieurement au dosage des lipoides phosphorés ; on lave la couche éthérée à l'eau distillée pour enlever toute trace d'acidité (afin d'éviter l'oxydation des graisses) ; on évapore ; on maintient le résidu à l'étuve à 50° pendant une heure ; on le reprend par l'éther anhydre ; on centrifuge la solution éthérée ; on décante et l'on évapore de nouveau : on sèche le résidu à l'étuve à 50° pendant 4 ou 5 heures pour insolubiliser les pigments ; on le reprend par l'éther de pétrole distillant entre 40° et 70° ; on évapore cette nouvelle solution ; on sèche le résidu à l'étuve à 50°, et on le pèse ; ce résidu B renferme un mélange d'acides gras et de cholestérine libérée de ses combinaisons éthérées.

Cholestérine éthérifiée. — Les acides gras contenus dans ce résidu proviennent soit des graisses neutres, soit des lipoides phosphorés, soit des éthers de la cholestérine; il peut s'y trouver ceux qui préexistaient dans le sérum sanguin. En soumettant le résidu complexe B au traitement par la digitonine indiqué ci-dessus, on en sépare la cholestérine libérée. Le poids de cette cholestérine étant retranché du poids B, on obtient un poids C, qui est celui des acides gras totaux.

Lipoides phosphorés. — Le liquide A, qui a été mis précédemment de côté, est évaporé au bain-marie, puis calciné modérément. La quantité d'alcali employée pour la saponification et l'acide nitrique ajouté ensuite suffisent pour fixer le phosphore et pour détruire complètement la matière organique; lorsque le produit de la calcination est refroidi, on le reprend par l'eau aiguisée d'acide nitrique; on fait bouillir pour chasser les produits nitreux; on filtre sur un tube à centrifuger taré; on ajoute dans ce tube, avec précaution pour éviter le mélange immédiat, 10 à 20 cc. de réactif molybdique (selon la quantité présumée de phosphore et selon le volume du mélange); après un repos d'une heure, on agite; on place le tube à l'étuve à 40° pendant 5 heures; on centrifuge; on lave le phosphomolybdate avec de l'eau contenant 5p. 100 de réactif molybdique, puis avec quelques cc. d'eau distillée; on décante; on sèche le tube jusqu'à poids constant. Le poids de phosphomolybdate, divisé par 2.3, donne le poids des lipoides phosphorés exprimés en lécithine distéarique contenus dans la prise d'essai.

Acides gras. — On a obtenu plus haut le poids C des acides gras totaux; en retranchant de ce nombre les acides gras provenant de la saponification des éthers de la cholestérine (exprimés en acide oléique) et ceux de la saponification de la lécithine (exprimés en acide stéarique), on obtient le poids des acides gras provenant de la saponification des graisses neutres et celui des acides gras préexistant à l'état libre dans le sérum. Pour les besoins de la clinique, on peut se contenter de compter ensemble ces derniers acides.

Le poids d'acide oléique correspondant aux éthers de la cholestérine s'obtient en multipliant par le facteur 0,73 le poids de la cholestérine éthérifiée (qu'on a obtenu ci-dessus).

Le poids de l'acide stéarique provenant de la saponification de la lécithine s'obtient en multipliant le poids de celle-ci par le facteur 0,689.

A titre d'exemples, MM. Grimbert et Laudat ont trouvé, dans un litre de sérum normal, 0gr.36 de cholestérine libre, 1 gr.38 de cholestérine éthérifiée, 1gr.19 de lécithine et 2gr.50 d'acides gras.

Dans un litre de sérum d'une personne ayant ingéré des matières grasses 4 heures avant la prise d'essai, ils ont trouvé 0 gr.65

de cholestérine libre, 1 gr.95 de cholestérine éthérifiée, 2 gr.40 de lécithine et 4 gr.93 d'acides gras.

Chez un brightique, l'analyse a donné 0 gr.78 de cholestérine libre, 2 gr.04 de cholestérine éthérifiée et 4 gr.27 d'acides gras.

Chez un icterique lithiasique, 6 gr.05 de cholestérine libre, 0 gr.92 de cholestérine éthérifiée, 6 gr.89 de lécithine et 7 gr.59 d'acides gras.

Ces résultats montrent que, chez les individus normaux, la cholestérine libre correspond au quart ou au cinquième de la cholestérine éthérifiée. Chez les brightiques, le rapport entre les deux cholestérines est sensiblement le même ; il y a seulement augmentation de la cholestérine totale ; chez les icteriques par rétention, la cholestérine libre l'emporte de beaucoup sur la cholestérine éthérifiée, et parallèlement la totalité des lipoides augmente dans des proportions parfois considérables.

Dosage de la cholestérine totale. — Si l'on ne tient pas à doser séparément la cholestérine libre et la cholestérine éthérifiée, on peut recourir à un procédé dans lequel on supprime l'emploi de la digitonine. On extrait d'abord les lipoides comme il a été dit au début de cet article, et l'on soumet immédiatement l'extrait alcoolique à la saponification ; on procède ensuite aux manipulations qui conduisent à l'obtention d'un extrait éthéré, renfermant les acides gras et la cholestérine totale ; on sépare de ce mélange la cholestérine à l'aide de l'appareil de Kumagawa et Suto ; on dissout cet extrait éthéré dans l'éther de pétrole ; on ajoute 40 fois son poids de potasse alcoolique N/5, puis, après agitation, une même quantité d'eau distillée ; l'éther de pétrole se sépare en enlevant la cholestérine. Un deuxième traitement semblable par l'éther de pétrole assure l'épuisement complet ; on réunit les liqueurs éthérées ; on les évapore ; on reprend le résidu par l'alcool chaud ; on ajoute 1 cc. de soude alcoolique à 1 p 100 ou tout simplement 1 goutte de lessive de soude ; on évapore le mélange à siccité au bain marie, puis on maintient le résidu à l'étuve à 400° pendant une heure ; on le reprend par l'éther de pétrole ; on centrifuge pour séparer les impuretés (ou l'on filtre sur l'amiante) ; on lave à l'éther de pétrole la capsule et le tube du centrifugeur ; on réunit le liquide de lavage au premier, et l'on abandonne à l'évaporation spontanée ; la cholestérine cristallise ; on la sèche à 400° jusqu'à poids constant, et l'on pèse. Le poids ainsi trouvé, retranché du poids de l'extrait éthéré obtenu précédemment, donne le poids des acides gras totaux.

Le dosage des lipoides phosphorés est effectué en suivant la marche ci-dessus indiquée ; il en est de même pour le calcul de la répartition des acides gras ; mais alors toute la cholestérine est supposée à l'état d'éthers, ce qui introduit une petite erreur

dans le poids des acides gras préexistant à l'état libre ou sous forme de graisses neutres.

Dosage colorimétrique de la cholestérine. — On doit à Grigaut, pour le dosage de la cholestérine dans le sérum, une méthode rapide, qui est basée sur la réaction de Liebermann et qui n'exige que 2 cc. de sérum. La réaction de Liebermann consiste en une coloration pourpre fugace, passant rapidement au bleu, puis au vert, qui se développe lorsqu'on traite une solution chloroformique de cholestérine par l'acide acétique et l'acide sulfurique.

Voici comment il convient d'opérer : on prend, dans une ampoule à robinet, 2 cc. de sérum et 13 cc. d'alcool sodé à 0,50p.100 ; on mélange, et l'on ajoute 15 cc. d'éther ; après avoir mélangé, on laisse reposer ; on décante la couche aqueuse inférieure, qu'on remplace par 20 cc. d'eau ; on laisse reposer ; on soutire de nouveau la couche aqueuse ; on lave encore avec de l'eau, qu'on soutire comme précédemment ; on laisse écouler la couche éthérée dans une capsule de porcelaine ; on lave l'ampoule à l'éther ; on reçoit dans la capsule l'éther qui a servi à ce lavage, et l'on évapore à siccité ; le résidu, formé de gouttelettes graisseuses, est additionné de 2 cc. de chloroforme ; on transvase la solution dans une éprouvette graduée ; on rince la capsule avec 3 cc. de chloroforme, qu'on verse dans l'éprouvette ; on ajoute à la solution chloroformique 2 cc. d'anhydride acétique et 3 gouttes de SO^2H^2 , et l'on abandonne le mélange pendant une demi-heure ; d'autre part, on prépare, pour servir d'étalon, 5 cc. d'une solution chloroformique contenant 0gr.06 de cholestérine pour 100 cc., solution qu'on additionne également de 2 cc. d'anhydride acétique et de 3 gouttes de SO^2H^2 ; au bout d'une demi-heure, la coloration verte est complètement développée dans les deux tubes ; on prend, dans deux tubes de même diamètre, 5 cc. de chacun des deux liquides colorés, et l'on compare les colorations ; si la teinte est la même dans les deux tubes, cela signifie que le chloroforme a enlevé au sérum la même quantité que celle contenue dans la solution étalon.

Cette solution étalon renfermant 0gr.06 de cholestérine pour 100 cc., les 5 cc. employés correspondent à 0gr.003 de cholestérine ; les 2 cc. de sérum renfermaient donc 3 milligr. de cholestérine, soit 1gr.50 par litre.

Si les teintes ne sont pas semblables, on prépare un mélange de chloroforme, d'anhydride acétique et de SO^2H^2 en observant les proportions ci-dessus indiquées pour chacun de ces liquides, et l'on ajoute, dans le liquide le plus coloré, une quantité de ce mélange suffisante pour obtenir l'égalité de teinte. Il suffit d'un simple calcul pour connaître la proportion de cholestérine.

D'après Grigaut, ce procédé colorimétrique est exact à 5p.100 près ; il peut rendre des services lorsqu'on veut être renseigné

rapidement sur la teneur d'un sérum en cholestérine ou encore lorsqu'on désire suivre les variations de la cholestérine dans le sérum d'un même malade à des intervalles plus ou moins rapprochés. Une simple piqûre au doigt permet d'obtenir la quantité de sérum nécessaire.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du sélénium. — M. J. MEYER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 145). — Les méthodes en usage recommandent de déplacer AzO^3H , employé pour dissoudre le sélénium, par HCl avec ou sans addition de KCl ou de NaCl. L'auteur démontre que l'évaporation des solutions d'acide sélénieux au bain-marie donne lieu à des pertes déjà sensibles, qui, en présence d'HCl, deviennent considérables et que l'addition de KCl ou NaCl n'empêche pas. De ce fait, les résultats obtenus sont toujours trop faibles. Meyer a recherché si l'on pouvait éviter le déplacement d' AzO^3H ; en fait, on peut éviter l'action dissolvante de cet acide sur le sélénium précipité par le réducteur choisi, si l'on reste en solution assez diluée. Mais AzO^3H agit encore en rendant inutilisable une partie du réducteur, que celui-ci soit l'hydrazine, l'hydroxylamine ou l'acide sulfureux. Cette action oxydante est notablement diminuée par la neutralisation à l'aide de l'ammoniaque.

D'autre part, la présence d'HCl ou de chlorures est extrêmement favorable à la transformation du sélénium, qui se sépare d'abord sous la forme rouge amorphe, puis en la modification grise cristalline; ni AzO^3H ni ses sels n'agissent aussi bien. On rend donc la solution nitrique un peu alcaline avec de l'ammoniaque, et l'on acidifie ensuite par quelques cc. d'HCl.

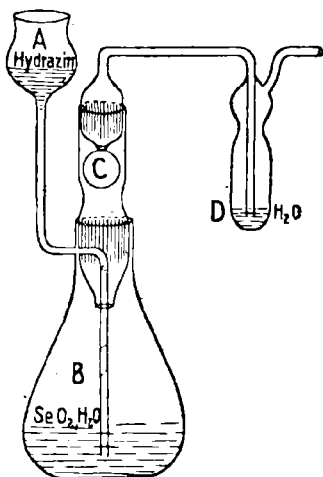
Des trois réducteurs indiqués, l'auteur choisit l'hydrazine, dont le pouvoir réducteur est très intense; elle agit presque instantanément et est très facile à doser; on emploie l'hydrate d'hydrazine de préférence aux sels; la solution à 10 p.100 est d'une conservation illimitée. Il ne faut pas employer de solutions plus concentrées, qui pourraient redissoudre du sélénium.

La réduction par l'hydrazine présente toutefois l'inconvénient de donner lieu à un violent dégagement d'azote



qui peut déterminer des pertes de sélénium par entraînement; le métal se précipite sous la forme rouge amorphe et passe bientôt à la forme cristalline. Si l'on opère avec soin, cette modification ne se sépare pas en gros cristaux, mais sous l'aspect d'une poudre fine, qui, malgré son poids spécifique élevé, ne se dépose

pas, mais surnage à la surface du liquide comme du charbon de bois. Si l'on ne prend pas les précautions nécessaires, les pertes peuvent atteindre plusieurs unités p.100. L'auteur recommande le petit appareil figuré ci-contre; l'écoulement du réactif peut être ralenti ou arrêté en tournant la fiole. On verse d'abord la solution séléniée par l'entonnoir A, puis on fait bouillir, et on laisse couler le réactif dans le liquide bouillant.



L'appendice D est plongé dans l'eau froide pour éviter les entraînements par la vapeur. Il suffit ensuite de refroidir la fiole B pour y faire revenir ce que D avait retenu. Lorsqu'une nouvelle addition de réactif ne produit plus de coloration rouge, la réduction est complète.

Après une courte ébullition, le sélénium précipité est passé sous une forme facile à filtrer; il est recueilli sur un creuset de platine de Neubauer ou garni d'amiante, lavé à l'eau chaude et pesé après dessiccation au bain de toluol ou d'aniline. E. S.

Détermination du mercure à l'état métallique. — M. C. DUCCINI (*Gazz. chim. Italiana*, 1914, p. 693). — Cette méthode est fondée sur la réduction des sels de mercure par le sulfate acide d'hydrazine en solution alcaline.

Avec le bichlorure de mercure, on opère ainsi : à la solution on ajoute un grand excès de solution à 3,5 p.100 de sulfate acide d'hydrazine, puis une solution de KOH à 10 p.100 jusqu'à réaction alcaline; on agite, puis on laisse déposer le mercure métal pendant six à huit heures, et l'on décante sur un filtre desséché sur du chlorure de calcium et pesé; on lave le mercure avec HCl; on le passe sur le filtre; on lave à l'eau froide jusqu'à élimination d'HCl, puis à l'alcool et à l'éther; on dessèche dans un courant d'air sec, et l'on pèse après séjour de 5 heures dans un dessiccateur.

Les résultats obtenus doivent être augmentés de 0,12 p.100; pour le nitrate mercurieux, de 0,10 p.100; pour l'iodeure mercurique, de 0,13 p.100. P. T.

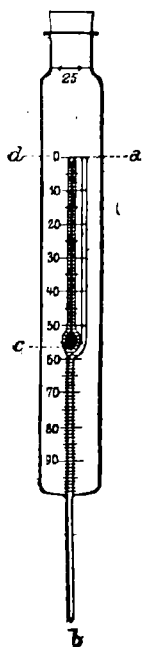
Appareil pour le dosage approximatif de l'acide carbonique libre dans les eaux minérales. —

MM. R. FRESENIUS et L. GRÜNHUT (*Zeits. f. analyt. Chemie*,

1914, p. 265). — Le principe de l'appareil est dû à E. Reichardt ; les auteurs ont voulu réaliser un appareil permettant d'opérer sur place, avec une précision suffisante pour ce genre d'essais ; cet appareil se compose d'un tube à agitation, représenté par la figure ci-contre, long de 24 centim., d'un diamètre de 30 millim. ; la partie ouverte porte un col qu'on peut fermer par un bouchon de caoutchouc souple, qui doit être enfoncé jusqu'à un trait de jauge tracé à sa naissance. La contenance du tube est de 125 cc. ; son extrémité fermée est soudée à un tube *ab*, qui a la forme d'une baïonnette et au coude duquel est soudé un thermomètre.

Ce tube se termine en *b* par une ouverture de section réduite ; l'ouverture supérieure *a* est à la hauteur exacte qui correspond à la contenance de 100 cc. dans le grand tube. La graduation de ce dernier va donc de 0, au niveau du tube inférieur, à 100 à l'extrémité fermée.

Le mode opératoire est le suivant : on remplit le tube à agitation en le plongeant débouché, la pointe *b* dirigée en bas, dans la cuve de la source ou dans un récipient dans lequel on fait couler



l'eau par débordement si le débit se fait par un tuyau ou un robinet. Lorsque le tube est rempli jusqu'au trait 0, on le retire de l'eau, et on le laisse suspendu verticalement pour que l'excès d'eau puisse éventuellement s'écouler librement par *ab*. Le tube contient ainsi 100 cc. de l'eau à la température de la source ; on bouche pour que la partie inférieure du bouchon affleure exactement à la marque du col ; on attend un peu pour que la compression exercée par le bouchage s'élimine par le tube *ab*, et l'on procède à l'agitation. Pour cela, on renverse le tube ; on bouche soigneusement *b* avec l'index ; on renverse, et l'on agite vigoureusement une vingtaine de fois ; l'eau étant rassemblée du côté du col, on débouche l'orifice *b* ; il s'échappe un volume d'eau correspondant à la compression produite par la mise en liberté de CO_2 ; on recommence cette opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'expulsion d'eau, ce qui demande habituellement trois agitations ; on ferme *b*, et l'on renverse le tube ; on ouvre *b* ; on lit le volume vide du tube et la température. Cette lecture ne donne pas directement le volume de CO_2 que peut dégager l'eau, mais

seulement une fraction de ce volume ; une autre fraction reste dissoute dans l'eau restant dans le tube et aussi dans l'eau expulsée. On peut calculer le volume exact en s'appuyant sur les lois de Gay-Lussac, Dalton et Henry ; le tableau ci-joint évite

ces calculs; il est livré avec le tube que fabrique la maison J. et H. Lieberg, de Cassel.

cc. de CO² libre par litre d'eau.

Volume de gaz lu	TEMPÉRATURE								
	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°
5cc.	320	280	250	220	200	180	170	160	150
10cc.	560	490	440	400	360	330	310	290	280
15cc.	750	660	590	540	490	400	430	400	380
20cc.	910	810	730	660	610	560	530	500	470
25cc.	1.050	930	840	770	710	660	620	580	560
30cc.	1.170	1.040	950	870	800	740	700	660	640
35cc.	1.280	1.140	1.040	960	880	820	780	740	710
40cc.	1.380	1.240	1.130	1.040	960	900	850	810	780
45cc.	1.480	1.340	1.210	1.120	1.040	970	920	880	850
50cc.	1.570	1.410	1.290	1.190	1.110	1.030	990	950	910
55cc.	1.650	1.490	1.360	1.260	1.180	1.110	1.060	1.010	970
60cc.	1.730	1.560	1.430	1.330	1.250	1.180	1.120	1.070	1.030
65cc.	1.800	1.630	1.500	1.400	1.310	1.240	1.180	1.130	1.090
70cc.	1.880	1.700	1.570	1.460	1.370	1.300	1.240	1.190	1.150
75cc.	1.950	1.770	1.640	1.530	1.430	1.360	1.300	1.250	1.210

Dosage colorimétrique rapide du nickel. — M. V. LINDT (*Zeit. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 165). — Le procédé proposé par l'auteur permet de contrôler rapidement, suivant les besoins de la technique industrielle, la composition des produits de la fabrication; il est basé sur la coloration obtenue avec le sulfocarbonate de potassium dans les solutions ammoniacales de nickel; cette coloration varie, suivant la concentration, du noir ou rouge-brun intense au rouge-rosé. Les différenciations sont, dans les limites indiquées plus loin, très nettes et très précises; on opère les comparaisons sur des volumes égaux (20 cc.) placés dans des tubes identiques. La concentration doit être amenée dans les limites de 0milligr.102 à 0milligr.017 par cc. Les solutions essayées et les types doivent être additionnés de réactif et comparés en même temps. La solution de sulfocarbonate de potassium (à 4p.100) doit être renouvelée toutes les semaines. On dilue avec de l'eau faiblement ammoniacale. Il faut éviter la présence des éléments du groupe de l'hydrogène sulfuré, du manganèse, des combinaisons du cobalt au minimum et autant que possible du zinc.

Pour le dosage du nickel dans l'acier, on dissout de 2 à 5 gr. de l'alliage dans une fiole de 1 litre avec SO⁴H² et AzO³H; on traite par l'eau de brome, puis par l'ammoniaque en excès; on fait bouillir; on refroidit; on jauge, et l'on filtre. Avec le filtratum, on prépare la solution à la concentration voulue pour faire l'essai colorimétrique, et l'on ajoute 1/2 cc. de solution aqueuse de

sulfocarbonate à 4p.100 ; on compare avec une solution pure de nickel de titre connu additionnée de réactif au même moment. Le dosage demande en tout 1 heure à 1 heure 1/2.

Lorsque le produit analysé contient du zinc en petite quantité, on peut encore, en opérant rapidement pour ne pas laisser au précipité le temps de se déposer, avoir un dosage assez précis sans séparer ce métal. E. S.

Dosage du palladium et sa séparation d'avec le cuivre et le fer. — M. WUNDER et V. THÜRINGER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 737). — La solution qui contient Pd, Cu et Fe à l'état de chlorures, le fer étant au maximum, est amenée à un volume d'environ 150 cc., additionnée de 20 cc. d'HCl concentré et de 20 cc. d'acide acétique; on porte à l'ébullition; on ajoute par petites quantités une solution chaude, saturée à la température de l'ébullition, de nitroso β -naphtol dans l'acide acétique à 50p.100. Il se forme d'abord une coloration rouge, puis, par l'ébullition soutenue, un précipité volumineux rouge-carmin de $C^{10}H^6O(AzO)^2 Pd$; on ajoute du réactif aussi longtemps que se produit la coloration rouge. Le précipité surnage, et le liquide est coloré en jaune par l'excès de réactif et par le sel ferrique. La quantité de palladium à précipiter ne doit pas dépasser 0gr.05; la filtration serait difficile avec une plus grande quantité.

On filtre le liquide encore *chaud* pour éviter que du fer ne soit retenu par le précipité; on lave avec HCl chaud à 5p 100, puis à l'eau chaude; après dessiccation du filtre, on le calcine prudemment; on chauffe le creuset sur une plaque d'amiante jusqu'à carbonisation; les vapeurs qui se dégagent étant très désagréables, il faut opérer sous une hotte qui tire bien.

On chauffe ensuite plus fort pour finir au chalumeau. Afin de faciliter la calcination, on peut ajouter au précipité quelques cristaux d'acide oxalique.

La mousse de palladium obtenue est réduite dans un courant d'hydrogène et refroidie dans un courant de CO^2 .

Dans le filtratum, on dose le cuivre par la méthode au sulfocyanure. La plus grande partie d'HCl libre est saturée par l'ammoniaque; on ajoute un excès de SO^2 ; il n'y a pas décoloration complète en raison de la présence du réactif. On verse goutte à goutte, en agitant, le sulfocyanure de potassium tant que se forme encore le précipité blanc de sulfocyanure de cuivre. Lorsque le liquide s'est éclairci, on filtre sur creuset de Gooch taré et séché à 100°, et on lave à l'eau froide.

Le précipité n'est pas toujours blanc pur, il est souvent jaunâtre, ce qui n'influence pas sensiblement les résultats; on sèche à 110° jusqu'à poids constant.

Le filtratum du cuivre sert au dosage du fer; il est additionné

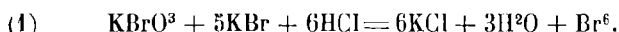
à l'ébullition d'un excès d'acide nitrique; à 70°, on précipite le fer par un excès d'ammoniaque; on laisse déposer; on filtre, et on lave par décantation avec de l'eau chaude; on redissout dans HCl, et l'on précipite de nouveau par AzH^3 ; on pèse le fer à l'état de peroxyde.

E. S.

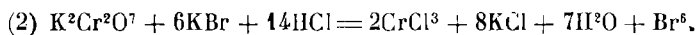
Dosage volumétrique du chrome en présence du fer. — M. A. KURTENACKER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 401). — Le fer est séparé en chauffant en solution alcaline en présence du brome; on le dose par titrage après lavage du précipité et redissolution. On ne peut pas titrer directement le chrome dans le filtratum; celui-ci contient, comme résidu de l'oxydation, de l'hypobromite, qui se transforme en bromate par le chauffage. Ces deux corps, qui sont des oxydants énergiques, s'opposent au titrage du chrome par l'iode ou le permanganate de potassium.

L'hypobromite est facilement détruit en acidifiant et en chauffant; il y a formation de brome, qui se dégage, et d'acide bromique, qui reste en solution.

Pour déterminer l'acide bromique et les bromates on utilise la réaction suivante :



Le bromure alcalin nécessaire existe naturellement en solution à la suite de l'oxydation de la solution primitive par le brome en grand excès. Le brome mis en liberté dans la réaction ci-dessus est chassé par ébullition; il faut toutefois tenir compte de la possibilité de réduction des chromates d'après l'équation :



L'apparition de cette réaction dépend principalement de l'acidité présente. Selon qu'on fait varier cette acidité, on n'a pas la réaction (1) quantitativement ou bien on passe à la réaction (2). On a reconnu que HCl et SO^4H^2 ont un pouvoir dissociant trop énergique; la solution à 30p.100 de bisulfate de potassium permet de réaliser les conditions nécessaires.

La solution de chrome et de fer est additionnée d'eau de brome en excès, puis de lessive de potasse également en excès. On maintient pendant une heure au bain-marie, en agitant souvent; on refroidit; on jauge et l'on filtre. Le précipité est lavé à l'eau chaude, redissout dans HCl dilué, et la solution est titrée d'après la méthode de Zimmermann-Reinhardt.

Sur 100 cc. du filtratum, on dose le chrome comme suit: on ajoute au liquide alcalin SO^4H^2 dilué jusqu'à coloration brune persistante, puis 20 cc. de solution de bisulfate de potassium à 30p.100; on fait bouillir pendant cinq minutes; on refroidit et l'on titre le chromate iodométriquement. Si, après l'ébullition, le liquide dégageait encore une odeur de chlore, on ajouterait

de nouveau 10 cc. de solution de bisulfate, et l'on ferait bouillir une deuxième fois; le bromate est toujours détruit après cette deuxième opération.

E. S.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les cuivres industriels. — M. E. E. BROWNSON (*Min. and Eng. World*, 1913, p. 1155, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 141). — Les méthodes suivantes sont employées aux usines de l'Anacouda Copper Mining Co, à Great Falls (U. S. A.). Elles fournissent de très bons résultats en l'espace de 24 heures.

Cuivre de Bessmèrisation. — 10 gr. sont dissous à l'ébullition dans un mélange de 30 cc. de SO^2H^2 , 20 cc. d' AzO^3H et 50 cc. d'eau, puis, après dilution, sont électrolysés (4 amp.) jusqu'à ce qu'il ne reste environ que 0gr.25 de cuivre non précipité. Le liquide est rendu ammoniacal, acidifié avec HCl, saturé d'hydrogène sulfuré et, après 30 minutes, filtré. Le précipité est dissous dans 25 à 30 cc. d'eau régale; la solution est évaporée à siccité, puis portée à l'ébullition pendant 10 à 15 minutes avec une solution de 4 à 5 gr. de potasse caustique dans 30 cc. d'eau; on ajoute 25 cc. de solution de sulfure de sodium (450 gr. dans 2 litres d'eau), puis on fait bouillir pendant 5 à 10 minutes, et, après refroidissement, on décante sur un petit filtre. Le résidu noir est traité de nouveau par 25 cc. de sulfure de sodium; puis on filtre et on lave. Le filtratum (150 à 175 cc.) est chauffé avec 5 cc. d'eau oxygénée, jusqu'à disparition de la coloration jaune foncée; on refroidit et l'on électrolyse (0,10 à 0,15 amp.) pour précipiter l'antimoine, la redissolution de ce dernier étant évitée en enlevant la cathode aussitôt que le courant est rompu. La cathode est lavée à l'eau, puis à l'alcool, séchée et pesée. La solution, acidifiée par SO^2H^2 , est saturée d'hydrogène sulfuré, et filtrée après 30 minutes; le précipité est dissous dans AzH^3 diluée (1 : 4); la solution est acidifiée par SO^2H^2 en excès (7 à 8 cc.), et le liquide est évaporé jusqu'à obtention de fumées blanches; on couvre le vase, et la solution est chauffée fortement pendant 60 à 90 minutes, après quoi elle est refroidie, diluée, neutralisée par AzH^3 , acidifiée par HCl, filtrée, rendue alcaline par un excès de bicarbonate de sodium et titrée avec une solution d'iode (5gr.105 par litre) qui a été titrée au préalable à l'aide de l'acide arsénieux. Lorsque le cuivre contient moins de 0,04 à 0,05p.100 d'arsenic, il est préférable d'opérer sur 20 gr.

Cuivre raffiné. — Les teneurs en arsenic et antimoine étant en général très faibles, on ne sépare pas ces deux éléments. 25 gr. de l'échantillon et 0gr.05 de fer pur sont dissous dans 85 à 90 cc. d' AzO^3H et 75 cc. d'eau; la solution est portée à l'ébullition et diluée à 600-700 cc. avec de l'eau très chaude,

après quoi on ajoute AzH^3 jusqu'à redissolution de l'hydrate de cuivre ; on agite ; on laisse reposer pendant 10 à 15 minutes, et l'on filtre. L'hydrate ferrique, entraînant l'arsenic et l'antimoine, est lavé à l'eau chaude et avec AzH^3 dilués jusqu'à élimination de presque tout le cuivre ; on redissout sur le filtre avec un mélange bouillant de 3 cc. d' AzO^3H , 5 cc. de SO^4H^2 et 50 cc. d'eau ; la solution, après avoir été chauffée à l'ébullition, est électrolysée pendant 2 heures pour enlever les traces de cuivre. Le liquide électrolytique est alors porté à l'ébullition, rendu ammoniacal, porté de nouveau à l'ébullition et filtré après dépôt. Le précipité est dissous dans HCl dilué ; la solution est neutralisée par AzH^3 , réduite par le bisulfite d'ammonium ou l'hypophosphite de sodium, après quoi le liquide (exempt d'acide sulfureux) est saturé d'hydrogène sulfuré ; on laisse déposer pendant une nuit. Les sulfures précipités sont filtrés sur l'amiante dans un creuset de Gooch, lavés à l'eau, puis à l'alcool, au sulfure de carbone, à l'alcool, séchés pendant une heure à 105° et pesés.

P. T.

Dosage du zinc par volatilisation dans les bronzes.

M. T. K. ROSE (*Journ. of. Soc. of. chem. Industry*, 1914, p. 170).

— La méthode consiste simplement à chauffer le bronze, dans un creuset de graphite, chassant ainsi le zinc par volatilisation et pesant le résidu.

L'auteur emploie les anciens creusets de graphite, hexagonaux extérieurement, d'environ 2 centim. 2 de diamètre et 2 centim 2 de hauteur.

Une cavité pour le bronze est ménagée intérieurement de 1 centim. 1 de diamètre et 1 centim. 5 de profondeur.

Le creuset est muni d'un couvercle fermant très bien. On peut employer ce creuset un grand nombre de fois. Chaque creuset, contenant 1 gr. de bronze, est placé à l'intérieur d'un autre creuset et complètement couvert avec du poussier de charbon de bois ; on chauffe fortement pendant 2 heures dans un fourneau à gaz, la température finale au pyromètre étant d'au moins 1375° , mais des températures supérieures sont également convenables, le point d'ébullition du zinc étant de $905^{\circ}7$. Cette haute température est absolument nécessaire ; même à 1200° , les résultats sont mauvais.

Un certain nombre de creusets de graphite peuvent être disposés circulairement dans un anneau à l'intérieur d'un grand creuset.

A la Monnaie Royale, il y a huit creusets par anneau, et deux anneaux peuvent être superposés, ce qui permet d'exécuter 16 dosages, sur lesquels 4 sont faits sur des plaques types de composition connue. Le grand creuset est tourné de 90° toutes les 15 minutes pour assurer une chauffe régulière.

Après l'opération, lorsque le tout est refroidi, les creusets de graphite sont retirés, et le résidu est brossé, puis pesé.

L'usage de types est nécessaire, car les pertes en autres métaux sont parfois assez variables suivant la température.

La différence entre deux essais du même échantillon varie de 0,4 p.100.

Ainsi une barre de bronze contenant :

Zinc.	1,055 p.100
Fer	0,08 —
Etain	4,07 —
Cuivre	94,70 —

a donné, comme perte en zinc par volatilisation, 1,160 p.100 ; 1,135 p.100 ; 1,170 p.100 ; 1,165 p.100. Moyenne : 1,162 p.100.

P. T.

Dosage rapide du soufre dans les résidus de pyrites. — M. L. SZNAJDER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 147, d'après *Chem. Zeitung*, 1913, p. 1107) — Les résidus sont chauffés avec de l'oxyde de zinc et du carbonate de sodium ; le mélange est dissous dans l'eau, et une partie du filtratum, après neutralisation par HCl, est précipitée par une quantité connue et plus que suffisante de solution de chlorure de baryum. L'excès de chlorure de baryum est retiré par une solution de carbonate de soude. La méthode est exacte à 1-2p.100 près.

E. S.

Dosage direct du talc ou de corps analogues dans le riz. — M. E.-W.-T. JONES (*Chemical News*, 1913, p. 176). — La méthode imaginée par l'auteur est simple, rapide et indépendante des variations des cendres naturelles du riz.

On met 5gr. de riz dans un bécber de 150cc.; on y ajoute 20cc. d'éther; on agite pendant quelques minutes; on décante l'éther dans un deuxième bécber de 80 à 100cc., contenant 1 ou 2cc. d'eau; on évapore l'éther sur un bain-marie. D'autre part, lorsque l'éther est évaporé, on ajoute sur le riz 15cc. d'eau distillée froide; on agite; on décante dans le deuxième bécber, et l'on répète cette opération un certain nombre de fois jusqu'à ce que l'eau devienne presque limpide; toutes ces eaux de lavage sont laissées en repos pendant une nuit; on décante le liquide limpide; il reste un dépôt de talc ou autre substance, associé avec une fine poussière de riz, qu'on transvase dans un creuset de platine taré; on évapore à siccité; on calcine, puis on pèse; le poids trouvé indique la proportion de talc pour 5gr. de riz.

Le premier traitement à l'éther a pour but d'enlever la matière grasse qui tendrait à retenir le talc ou ses analogues; les lavages à l'eau dissolvent le glucose qui pourrait fixer le même composé.

H. C.

Réaction colorée des albumines avec la triformoxime. — M. L. LEWIN (*Medizinische Klinik*, 1913, p. 1122). — La solution d'albumine des œufs, d'albumine du sérum, de caséine, la peptone, la nucléoprotéine, la papaïne et d'autres substances albuminoïdes donnent, avec une solution de 0gr.10 à 0gr.15 de triformoxime dans 100 gr. de SO^4H^2 à 66° Baumé, une coloration violette persistante.

Au point de contact des deux couches de liquide, il se forme une coagulation de la substance albumineuse. En agitant très légèrement, la coloration violette s'étend au fur et à mesure que la solution pénètre dans l'acide sulfurique jusqu'à ce que tout le liquide devienne violet.

La réaction est très sensible; on peut très nettement déceler une solution contenant 0,2p.100 d'albumine en se plaçant au-dessus d'un écran blanc. On peut même, par ce procédé, déceler des traces d'albumine dans les crachats.

La solution violette présente une raie d'absorption qui, d'après les mesures spectrophotographiques de l'auteur, se trouve sur la plaque à $\lambda = 536\mu$.

La solution de triformoxime dans l'acide sulfurique ne donne pas cette coloration, mais on peut l'obtenir si l'on ajoute très peu d'acide sélénieux ou d'acide arsénieux.

Une solution de paraformaldéhyde dans l'acide sulfurique réagit comme la triformoxime, mais moins bien.

Enfin, l'indol agit sur la triformoxime de la même façon que les albumines.

A. B.

Teneur des nitrocelluloses en acide sulfurique et leur stabilité. — M. PIEST (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 660). — On a souvent cherché à rattacher la stabilité des nitrocelluloses à la quantité d'acide qu'elles retiennent à la suite des manipulations qu'on leur a fait subir. Voici deux méthodes appliquées par l'auteur, à la poudrerie de Hanau, dans les recherches de ce genre.

Dosage de l'acide sulfurique. — 20 gr. de coton-poudre sont traités au bain-marie par 70 cc. d' AzO^3H concentré ($D = 1,4$), avec addition de 1 gr. de nitrate de potassium; on évapore à siccité, et l'on calcine prudemment; dans ces conditions, il n'y a pas de déflagration. Il se forme K^2SO^4 . Le résidu calciné est dissous dans HCl dilué, filtré, et, dans le liquide limpide, on précipite SO^4H^2 par BaCl^2 .

Stabilité chimique. — L'auteur emploie le papier à l'acide sulfanilique (1), qui est très sensible aux gaz nitreux. On dissout 0gr.6 d'acide sulfanilique et 0gr.5 d' α -naphthylamine dans 100 cc. d'eau, et l'on ajoute à la solution quelques gouttes d'acide

(1) *Chem. Zeit.*, 1912, p. 1215; *Chem. Zentralblatt*, 1913, II, p. 908.

acétique. On mélange parties égales de ce liquide et de glycérine, et l'on en imprègne des bandes de papier à filtrer blanc jusqu'à mi-hauteur. Dans un tube à réaction, on place 1 gr. de coton-poudre, puis on fixe au-dessus le papier réactif de façon que son bord inférieur soit à 2 centim. au-dessus du coton ; on chauffe à 60°, et l'on note le temps après lequel apparaît la coloration rouge du papier. A une température supérieure à 60°, la coloration apparaît trop rapidement ; celle de 60° convient le mieux.

E. S.

Dosage des alcaloïdes dans la sanguinaire. —

MM. O. HOMERBERG et G.-M. BERINGER (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1913, p. 305). — Dans une petite capsule, on ajoute graduellement 7 cc. d'eau à 2 gr. de chaux éteinte, de façon à former une sorte de bouillie homogène, à laquelle on mélange 2 gr. de poudre fine de sanguinaire ; on évapore à siccité au bain-marie ; on pulvérise la masse bien sèche ; on l'introduit dans un petit extracteur ; on extrait par un mélange à volumes égaux de benzine et d'éther. L'extraction est continuée jusqu'à ce que le résidu laissé par l'évaporation à siccité d'une prise du liquide extracteur, repris par une goutte d'HCl, ne donne plus de précipité avec le réactif de Mayer

Le liquide provenant de l'extraction est transvasé dans un entonnoir à séparation et lavé à plusieurs reprises par 25 cc., 15 cc. et 10 cc. d'une solution d'acide citrique à 5p.100 ; on continue plusieurs fois encore le lavage avec 5 cc. de la même solution, et cela jusqu'à ce qu'une goutte de cette solution ne donne plus rien avec le réactif de Mayer (1).

Les liqueurs acides, réunies, sont placées dans un entonnoir à séparation et additionnées de 15 cc. de benzine et d'une quantité de solution de soude caustique suffisante pour rendre le mélange légèrement alcalin au tournesol ; on agite ce mélange fortement ; on abandonne au repos, et l'on sépare la couche de benzine, qu'on recueille après filtration dans une capsule tarée ; on répète deux fois ce traitement avec 10 cc. de benzine, qu'on réunit par filtration avec la première portion contenue dans la capsule ; on évapore à siccité les solutions benzéniques sur un bain-marie ; on laisse refroidir sous un dessiccateur, puis on pèse. Le produit commercial contient généralement de 3 à 4p.100 d'alcaloïdes totaux.

Pour l'essai de la teinture ou de l'extrait fluide, on prend 20 cc. de la première et 2 cc. du deuxième, qu'on évapore à siccité au bain-marie, puis on mélange avec la chaux, et l'on continue le traitement comme ci-dessus.

(1) L'extraction totale des alcaloïdes est généralement indiquée par l'absence de coloration de la solution d'acide citrique.

Les produits obtenus par cette méthode sont pratiquement blancs et cristallins. Les résultats sont remarquablement constants, et divers essais, faits sur une même substance, n'ont jamais accusé des différences supérieures à 4 milligr.

H. C.

Essai de la vanilline. — M. LEHMANN (*Chem Zeitung*, 1914, p. 388 et 402). — D'après les essais faits au laboratoire de la fabrique F. Fritzsche et C^{ie}, à Hambourg, on peut obtenir des indications précieuses concernant la pureté des vanillines du commerce en déterminant le point de fusion de ce corps dans des conditions déterminées.

La fusion d'une quantité appréciable d'un produit ne se fait pas d'une façon homogène; il se passe toujours un certain temps, et il y a toujours un écart de température entre le moment où commence le ramollissement et celui où la fusion est complète, c'est-à-dire où le produit fondu est limpide. L'auteur recommande de sécher préalablement le produit finement pulvérisé pendant 24 heures dans un exsiccateur à vide, d'en garnir 3 tubes, auxquels on fixe des thermomètres par des anneaux de caoutchouc. On place dans un tube à essai, avec de la paraffine, puis dans un bécher garni lui-même d'huile de paraffine; on chauffe pour faire monter la température de 1° par minute; on note le commencement du ramollissement et la fusion complète. Le premier chiffre est beaucoup plus sérieusement influencé par les impuretés que les autres chiffres notés pendant la fusion. On trouve 79°⁰⁵ pour la vanilline d'huile d'œillets et 77° à 79° pour les vanillines du gaiacol de diverses provenances; pour la fusion complète, on a respectivement 81°⁰⁹ et 81° à 81°⁰⁵; pour le point de solidification, 81°⁰⁵-82° et 81°-81°⁰⁵. L'auteur donne de nombreux chiffres obtenus avec les produits qui servent à falsifier la vanilline et avec des mélanges synthétiques.

E. S.

Dosage de l'acétone dans l'urine. — M. L. SOBEL (*Journal suisse de pharmacie*, 1914, p. 62). — On sait que l'acétone se trouve aussi bien dans l'urine normale que dans l'urine des diabétiques; mais comme elle se trouve en bien plus grande quantité dans cette dernière, il est utile de pouvoir la doser. La méthode de Legal présente l'inconvénient d'exiger une solution toujours récemment préparée de nitroprussiate de soude; de plus, elle ne donne qu'un dosage approximatif. La méthode de Lieben est sensiblement plus exacte; elle consiste à isoler l'acétone par distillation et à rechercher ensuite celle-ci par formation d'iodoforme. Cette réaction est très sensible, mais elle ne donne pas d'indication utile sur la teneur en acétone sans un dosage de l'iodoforme.

L'auteur évite cet inconvénient en opérant de la manière suivante : 200 à 250 cc. d'urine sont additionnés de quelques gouttes d'HCl et distillés dans un ballon muni d'un réfrigérant Liebig. Le distillatum est additionné d'iodure de potassium ioduré et de lessive de potasse ; le précipité d'iodoforme est recueilli sur un filtre et soigneusement lavé à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus par le nitrate d'argent ; le précipité et le filtre sont placés dans un ballon avec AzO^3H fumant et quelques cristaux d' AzO^3Ag ; le tout est porté à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; l'iodoforme est décomposé par l'acide, et l'iode mis en liberté se combine à l'argent pour donner un précipité d'iodure d'argent ; l'acide dans lequel se trouve le précipité est dilué et filtré. Le précipité est pesé après calcination du filtre. Le poids d'AgI, multiplié par le facteur 0,1171, donne l'acétone.

Dans les anciennes méthodes de dosage de l'acétone, on pesait directement l'iodoforme après dessiccation. Le poids trouvé était toujours trop faible à cause de la volatilité de l'iodoforme. La méthode de Graaf est trop longue, car il faut, avant de filtrer, attendre pendant 24 heures la formation du dépôt d'acétone-paranitrophénylhydrazone formé. Dans la méthode volumétrique de Messinger, il est à craindre que les médicaments absorbés par le malade ne passent à la distillation avec l'acétone.

N. B.

Sur le noircissement du phosphate ammoniacomagnésien. — M. JOSÉ GIRAL-PEREIRA (*Anales de la Soc. Espanola de fisica y quimica*, 1914, p. 109). — L'auteur a cherché à élucider les causes du noircissement du phosphate ammoniacomagnésien lors de sa calcination et de sa transformation en pyrophosphate de magnésie.

Après avoir cité l'opinion de différents chimistes, Rose, Coleman, Miller et Kiliani, Jannasch, Fichter, Koninck, Denigès, Frésenius, Classen, il décrit ses propres expériences et conclut de la manière suivante :

1° Le noircissement du pyrophosphate est, dans beaucoup de cas, indépendant du mode de calcination employé (précipité sec ou humide) ;

2° Il est toujours produit par la présence de matières organiques diverses (pyridine, papier à filtrer, citrate d'ammoniaque, etc.) ;

3° Il y a production de phosphures ;

4° L'absence de matières organiques conduit toujours à l'obtention de précipités blancs.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

La cémentation de l'acier, par F. GIOLITTI, professeur de métallurgie au Politecnico de Turin, traduction française par Portevin, chef des travaux de métallurgie à l'Ecole centrale. 1 vol. de 548 pages. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 16 francs. — La cémentation de l'acier est, de tous les procédés métallurgiques, celui qui laisse peut-être le plus de place à l'empirisme. Or, si cette règle était autrefois justifiée par le manque de données scientifiques précises concernant la carburation de l'acier à l'état solide, il n'en est plus de même aujourd'hui ; les nombreuses recherches entreprises ont fourni des indications suffisantes pour effectuer une cémentation quelconque en opérant par des procédés simples, réguliers et contrôlables.

Il y a donc lieu de souhaiter qu'il se produise une évolution dans cette industrie, et l'auteur a eu pour but de faciliter cette évolution en exposant l'ensemble des recherches scientifiques concernant la cémentation.

Dans la première partie de ce volume, l'auteur a rassemblé les résultats des recherches scientifiques effectuées jusqu'à ce jour sur la cémentation de l'acier ; il a suivi, pour cela, l'ordre chronologique, car les questions théoriques ne sont pas encore résolues d'une manière assez complète pour qu'il ait été possible de constituer une théorie complète de la cémentation, et, par suite, de classer méthodiquement les faits acquis.

L'auteur a cependant, dans le chapitre V, montré comment on pourrait classer les faits exposés dans les quatre premiers chapitres ; ce classement ne suffit pas à édifier des théories certaines, mais on peut en tirer des conclusions suffisantes pour guider les recherches ultérieures.

Dans la deuxième partie du volume, l'auteur a réuni, à titre d'exemples, les procédés auxquels on peut avoir recours pour réaliser pratiquement les conditions qui sont indiquées dans la première partie et qui permettent d'obtenir un résultat déterminé.

Il y a dans ce volume tout à la fois des données théoriques et des applications industrielles ; il est donc appelé à rendre de réels services, aussi bien aux chimistes qu'aux industriels qui s'occupent de ces questions.

Les pierres précieuses : Propriétés caractéristiques et procédés de détermination ; distribution géologique et géographique ; diamant, gemmes quartzieuses, silicatées, alumineuses ; perles, corail ; travail des gemmes ; utilisation dans l'industrie ; production artificielle ; imitations ; lois et règlements, par J. ESCARD, ingénieur civil, lauréat de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale. — 1 vol. de 520 pages, avec 372 fig. et 24 planches photographiques, dont 8 en couleurs. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 30 fr. — Cet ouvrage est certainement le travail scientifique et industriel le plus important paru jusqu'à ce jour sur *les pierres précieuses*. Alors que les littératures

scientifiques étrangères, anglaise, italienne, allemande, américaine, possèdent chacune plusieurs ouvrages sur cette importante question, en France il faut remonter à plus de trente ans en arrière pour trouver des ouvrages quelque peu documentés sur les pierres précieuses. Si l'on en juge cependant par les éditions successives auxquelles ils ont donné lieu, on se rendra compte de l'utilité d'un tel travail.

Le livre de M. Escard n'est pas seulement le résultat des recherches personnelles de son auteur : il est comme la synthèse de toute la science des pierres précieuses. Il s'adresse, non seulement aux géologues, aux minéralogistes et aux chimistes, mais avant tout aux prospecteurs et aux ingénieurs, qui y trouveront mentionnés la plupart des *gisements gemmifères* actuellement exploités ou connus, et les éléments de nouvelles recherches. Les lapidaires, joailliers et bijoutiers y trouveront également décrites et différenciées toutes les gemmes et pierres d'ornementation qu'ils utilisent et dont un grand nombre sont d'un emploi récent, parce que nouvellement découvertes.

L'auteur n'a pas craint de traiter assez longuement la question de la *détermination* des pierres brutes et taillées, qui permet, par des méthodes simples, d'éviter la fraude. Un chapitre tout entier traite de la *production artificielle* des gemmes (pierres dites synthétiques, reconstituées ou artificielles) qui font actuellement une si grande concurrence sur le marché aux pierres naturelles. La question des *imitations* et des moyens de les déceler fait également l'objet d'un chapitre spécial.

L'illustration de ce volume, aussi bien en ce qui concerne les figures schématiques que les reproductions photographiques et les hors-texte en couleurs, ajoutent encore à la valeur et à l'intérêt du sujet dont la documentation est parfaite.

Voici la liste des principaux chapitres : propriétés caractéristiques et méthodes de détermination des gemmes ; particularités diverses présentées par les pierres précieuses ; le diamant ; gisements diamantifères ; gemmes quartzzeuses ; gemmes silicatées ; grenats, tourmalines et béryls ; gemmes de compositions diverses non silicatées ; perles, corail, ambre ; production artificielle des pierres précieuses ; travail des gemmes ; gravure et sculpture sur gemmes : camées et intailles ; utilisation des pierres précieuses dans les arts industriels ; imitations.

Radiations visibles et invisibles, par S. THOMPSON, professeur de physique du City and Guilds technical Collège, à Londres, traduit et annoté par Dunoyer. 1 vol. de 376 pages. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 7 fr. 50. — Les huit conférences de M. Thompson sont publiées dans ce volume sous les titres suivants : 1° *Lumière et ombres* ; 2° *le spectre visible et l'œil* ; 3° *polarisation de la lumière* ; 4° *le spectre invisible ultra-violet* ; 5° *le spectre invisible infra-rouge* ; 6° *rayons de Röntgen* ; 7° *le radium et ses rayons* ; 8° *l'industrie de la lumière*.

Les sujets sont présentés d'une manière claire et attachante à la méthode anglaise. Ainsi que le fait remarquer le traducteur, la manière d'exposer les questions scientifiques, surtout la physique, diffère beaucoup en France et en Angleterre. En France, on peut admirer l'ordre, l'enchaînement logique qui caractérisent nos ouvrages classiques, mais, par contre, les phénomènes y sont présentés sous une

forme peut-être trop schématique. La littérature scientifique anglaise est plus terre à terre : elle a, pour ainsi dire, plus de bonhomie ; on commence par suivre dans ses détails la description d'un cas particulier, puis on expose la loi générale dans laquelle rentre ce cas.

A ce titre, la lecture du volume que nous signalons intéressera vivement nos lecteurs.

Textbook of chemistry, par W.-A. NOYES (Henry Holt et Co, éditeurs, New-York). — Ce traité de chimie, écrit par William A. Noyes, directeur du Laboratoire de chimie de l'Université de l'Illinois, est le résultat de vingt-cinq années d'expérience dans l'enseignement classique : il est destiné aussi bien aux élèves qui ne possèdent aucune notion de chimie qu'à ceux qui ont pu en acquérir quelque teinte dans certaines Ecoles spéciales.

Cet ouvrage est mis au courant des découvertes modernes ; la classification des composés est faite suivant les dernières théories ; de plus, les diverses lois chimiques, indispensables à la compréhension des phénomènes chimiques, y sont étudiées sous une forme très claire et très simple, ce qui permet de constater que l'auteur, tout en possédant une grande érudition, a acquis une très grande pratique de l'enseignement.

Aucun détail inutile ne se trouve dans cet ouvrage ; tous les composés à connaître, même les plus nouveaux, y sont étudiés avec une grande clarté, quoique d'une façon très concise, puisque l'ouvrage n'a guère que 600 pages de texte environ.

Quoique l'ensemble de l'ouvrage traite plutôt des métaux et des métalloïdes, ainsi que des lois chimiques qui régissent les combinaisons chimiques de ceux-ci, l'auteur a cependant exposé les principes fondamentaux de la chimie organique et l'étude des principaux composés organiques qu'un étudiant doit connaître.

En un mot, l'ouvrage de M. W.-A. Noyes est vraiment le livre classique par excellence pour tous ceux qui veulent se préparer aux Ecoles supérieures.

H. C.

Bulletin Roure-Bertrand, de Grasse. — Le n° d'avril de ce Bulletin renferme, dans la 1^{re} partie (travaux scientifiques), une note de MM. Dupont et Labaune sur le chlorure de géranyle et des notes sur diverses huiles essentielles.

La 2^e partie est relative aux renseignements industriels, et la 3^e partie contient une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Troisième Congrès national du froid. — Le 3^e Congrès national du froid aura lieu à Reims les 15, 16 et 17 octobre 1914, dans les salons de l'Hôtel de ville.

Le Congrès comprend des membres donateurs, versant une cotisation de 100 francs, des membres titulaires, pour lesquels la cotisation est fixée à 15 francs, et des membres associés, qui payent 10 francs.

Les membres associés sont les personnes faisant partie de la famille d'un membre titulaire (femme, frère, sœur, fils, fille, etc.); ils jouissent des mêmes avantages que les membres titulaires au point de vue des réductions sur les prix de transport.

L'inscription au Congrès est gratuite pour les membres de l'Association française du froid.

Le Congrès comprendra 6 sections : la première section, présidée par M. Darsonval, concerne les gaz liquéfiés et le matériel frigorifique.

La 2^e section est consacrée aux applications du froid à l'alimentation et à l'agriculture; elle sera présidée par M. Tisserand.

La 3^e section s'occupera des applications du froid à l'industrie; son président sera M. Barbet.

La 4^e section étudiera les questions concernant les transports frigorifiques. M. de Pellerin de Latouche en sera le président.

La 5^e section, relative à la législation et à l'enseignement sera présidée par M. Noulens, ministre des finances.

La 6^e section comprendra les applications du froid à l'hygiène et à la médecine. M. Gariel en sera le président.

Pour les souscriptions, s'adresser à M. Boucherie, trésorier de l'Association française du froid, 9 avenue Carnot, Paris, 17^e.

ERRATUM

Dans l'article de M. Molliex, p. 217, ligne 21, lire : « 29gr.70 » au lieu de : « 20gr.70 ».

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

INGÉNIEUR CHIMISTE docteur ès sciences. Mines et métallurgie. 18 ans de pratique dans laveries et fonderies de minerais aux colonies cherche situation analogue. Ecrire pour références à M. Latfineur, 83, boulevard National, Clichy (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche de la saponine dans les boissons mousseuses,

Par M. NAZARETH CAMPOS, de Rio-Janeiro.

L'emploi de la saponaire sous forme d'extrait tend à se répandre dans la préparation des boissons apéritives et hygiéniques.

L'introduction de la saponine leur donne la propriété de mousser pendant un certain temps, ce qui trompe le consommateur et lui fait prendre le produit pour une boisson fermentée.

Ces préparations s'observent plus spécialement dans les grandes villes, où il suffit qu'une maison en prenne l'initiative pour que toutes les autres l'imitent.

De pareilles mixtures, présentées comme étant d'une innocuité absolue, doivent attirer l'attention des hygiénistes, car leur usage prolongé ne peut aller sans de sérieux inconvénients pour la santé.

Le cas des boissons sans alcool, présentant une mousse persistante, doit surtout attirer l'attention du chimiste et l'inciter à la recherche de la saponine.

Cette recherche est malheureusement fort délicate, et l'on est encore à trouver un procédé rapide permettant de l'extraire sans perte et dans des conditions satisfaisantes de pureté.

A l'heure présente, l'expert n'a à sa disposition que deux procédés : 1^o l'emploi du réactif de Nessler suivant la méthode donnée par Vamvakas (1) ; 2^o la mise en pratique de la réaction colorée indiquée par Baumert (2).

Lorsqu'on applique ces deux méthodes, d'une façon comparative, à la recherche de la saponine dans certaines boissons, surtout dans celles de couleur brune ou ambrée, on obtient des résultats contradictoires : avec le Nessler, les indications sont franchement positives, tandis que la méthode de Baumert ne permet pas de se prononcer. Le produit de l'extraction est tellement impur qu'on ne peut saisir la réaction colorée caractéristique donnée par l'acide sulfurique.

Malgré la netteté des résultats obtenus avec le réactif de Ness-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1906, page 161.

(2) BAUMERT, *Lehrbuch der gerischliche Chemie*, erster Band, 1907, scite 391 ; GADAMER, *Lehrbuch der chem. Toxikologie*, 1909, scite 446.

ler, on ne peut s'appuyer uniquement sur cette détermination pour conclure à la présence de la saponine.

Vamvakas lui-même a reconnu qu'elle n'était applicable en toute certitude qu'aux limonades gazeuses et aux boissons analogues.

Il en proscriit l'emploi pour la bière et les vins mousseux.

On sait que, pour rechercher la saponine dans les limonades, il fait agir le Nessler sur ces boissons de trois façons différentes :

A. Il commence par faire bouillir le liquide, puis, après refroidissement, il ajoute quelques gouttes du réactif, qui détermine la formation d'un précipité dont la couleur varie du jaune vif au jaune-orangé foncé..

Au bout de quelques heures, la couleur passe au vert-gris sale, puis au gris et finalement au gris de plomb.

B. Il ajoute d'abord le réactif au liquide, et il chauffe ensuite le mélange.

Il se forme immédiatement un précipité gris, qui passe au gris-noir et au vert-gris.

C. Enfin il acidule d'abord par quelques gouttes d' AzO^3H ou une solution concentrée d'acide tartrique avant d'ajouter le réactif.

Il ne se forme aucun précipité ni avant ni après l'ébullition.

Il croit devoir mettre en garde contre des erreurs possibles, car il a reconnu que le Nessler donne un ensemble de réactions absolument identiques avec le sucre de canne, le glucose et l'extrait aqueux concentré de réglisse.

Aussi, pour éviter cette cause d'erreur, est-il obligé de passer par une séparation plombique, et c'est sur le produit séparé du précipité par l'hydrogène sulfuré qu'il opère toute la série des réactions énumérées plus haut.

Or nous avons reconnu, dans les expériences entreprises par nous, que l'extrait de café, souvent introduit dans les boissons colorées en brun, se conduit de la même manière que la saponine et qu'il est possible de l'éliminer par le traitement plombique.

On prépare, par exemple, une infusion médiocrement concentrée de café grillé et moulu, dont on prélève 10cc., qu'on étend à 100cc. On défèque au sous acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité ; on agite ; on laisse reposer, et l'on filtre.

Après lavage, le précipité est remis en suspension dans l'eau distillée et traité par l'hydrogène sulfuré ; on filtre à nouveau, et l'on chauffe le filtratum au bain-marie jusqu'au départ complet

du gaz sulfhydrique ; on laisse refroidir, et l'on filtre une dernière fois.

10cc. de cette liqueur sont additionnés de 7 gouttes de réactif de Nessler ; il se forme immédiatement un précipité jaune, qui vire ensuite à l'orangé, au vert, puis au gris-verdâtre.

Si l'on chauffe à l'ébullition après addition du réactif, le précipité qui se forme est tout de suite de couleur gris foncé.

En ajoutant de l'acide tartrique ou de l'acide nitrique à la liqueur, puis du réactif de Nessler, le mélange, chauffé ou non, se conserve sans altération pendant quelques heures.

L'extrait de café donne donc des réactions qui sont identiques à celles de la saponine et qu'il n'est pas possible d'éviter par le traitement plombique.

Ajoutons que la liqueur avec laquelle nous opérions produisait une émulsion durable avec l'essence de térébenthine et qu'elle dissolvait l'oxyde de mercure, propriétés indiquées par les auteurs comme caractéristiques des saponines.

Il faut donc conclure que, pour la grande majorité des boissons hygiéniques, la recherche de la saponine ne peut être exécutée par le procédé de Vamvakas.

Nous avons alors essayé de caractériser ce glucoside par la méthode de Baumert, en nous servant du procédé de séparation indiqué par Rühle ; cette méthode consiste à neutraliser par le carbonate de magnésium une certaine quantité du liquide à examiner ; on opère au moins sur 500cc., car les proportions de saponine existant dans les boissons sont toujours très faibles ; on évapore au bain-marie jusqu'à réduction au cinquième, et l'on verse l'extrait dans une éprouvette bouchée à l'émeri ; on y ajoute 10cc. de phénol ordinaire fondu et 20gr. de sulfate d'ammoniaque pour aider à la séparation de la couche phénolique ; on agite vigoureusement à plusieurs reprises. Par le repos, les couches d'eau et de phénol se séparent ; on recueille la couche phénolique tenant en solution la saponine ; on ajoute 100cc. d'éther, et l'on agite le mélange avec 50cc. d'eau. La saponine passe dans ce dernier véhicule, qu'on sépare et qu'on concentre.

Rühle dessèche complètement la saponine et la lave à l'acétone pour la purifier. En opérant ainsi, nous avons obtenu un résidu chargé d'impuretés, et c'est en vain que nous avons essayé de les entraîner par l'acétone.

Dans ces conditions, il est totalement impossible d'obtenir la réaction classique de l'acide sulfurique sur le glucoside. Il se produit un noircissement immédiat, qui masque tout virage.

Nous avons essayé, dans le même but, de déshydrater le résidu par un peu d'alcool bouillant. pour le soumettre ensuite à un lavage à l'éther ; cette modification ne peut être adoptée, l'entraînement de la saponine étant beaucoup trop important.

En désespoir de cause, n'ayant à notre disposition que le procédé de Rühle, nous avons cherché à purifier la saponine obtenue en nous appuyant sur une de ses propriétés les plus remarquables : sa combinaison stable avec la baryte. On obtient ainsi un composé soluble dans l'eau, mais insoluble dans les solutions concentrées d'hydrate de baryte.

Voici comment nous procédons pour purifier la saponine obtenue dans le procédé de Rühle :

Nous concentrons au bain-marie la solution aqueuse provenant de l'épuisement de la couche phénolique, de manière à obtenir 25cc., et nous faisons passer ces 25cc. de liquide dans une éprouvette de 125cc. bouchée à l'émeri ; nous achevons de remplir celle-ci avec une solution saturée de baryte fraîche ; nous agitons à plusieurs reprises, et nous laissons reposer jusqu'à limpidité. Le précipité est plus ou moins abondant, suivant la nature des échantillons.

Nous décantons le liquide limpide dans un autre vase, qu'on remplit comme précédemment d'eau de baryte ; nous agitons plusieurs fois, et nous laissons reposer ; nous séparons le nouveau dépôt, et nous répétons l'opération jusqu'à décoloration complète de la liqueur ; nous faisons passer l'ensemble des précipités dans un vase d'Erlenmeyer au moyen d'un jet d'eau distillée, et nous décomposons le lait barytique par un courant lent et prolongé d'anhydride carbonique ; nous jetons sur filtre, et nous lavons le dépôt à l'eau distillée. Le filtratum tenant en solution la saponine est évaporé au bain-marie ; nous obtenons un résidu souillé de carbonate de baryte provenant du bicarbonate qui était resté en solution ; nous lavons à plusieurs reprises à l'alcool bouillant en recueillant chaque solution alcoolique filtrée dans une capsule différente, et nous laissons l'alcool s'évaporer ; nous obtenons ainsi différents dépôts dont la pureté va en augmentant.

Cette façon de procéder présente une importance particulière lorsque la boisson a été additionnée de certaines matières colorantes. Le premier épuisement donne un produit impur, mais cette impureté disparaît rapidement dans les épuisements subséquents ; il ne reste bientôt que de la saponine assez pure pour permettre de voir toutes les phases caractéristiques de l'action de l'acide sulfurique sur ce glucoside.

Ces phases colorées doivent se produire lentement et successivement. L'action de l'acide sulfurique se manifeste d'abord par une teinte verte, qui passe lentement au jaune et plus lentement encore au rose, puis au rouge, au rouge-violet, pour se terminer au rouge sale avec des stries violettes.

Cette succession de colorations est caractéristique de la saponine et permet d'affirmer la présence de ce glucoside dans une boisson.

On les obtient très nettement en faisant agir l'acide sulfurique sur les divers épaissements obtenus par notre méthode, tandis qu'en se bornant à la méthode de Rühle, l'action de l'acide sulfurique se manifeste seulement par la production d'une teinte brune qui masque totalement la suite des réactions colorées.

Nous ne pouvons donc que recommander la séparation à la baryte, seule capable de dégager la saponine dans un état de pureté suffisant pour que l'expert soit autorisé à se prononcer sur la présence de ce glucoside dans les boissons à mousse persistante.

(Laboratoire national d'analyses de Rio de Janeiro).

Moyen facile et pratique de construire un tube de Dewar,

Par M. HENRI VIGREUX.

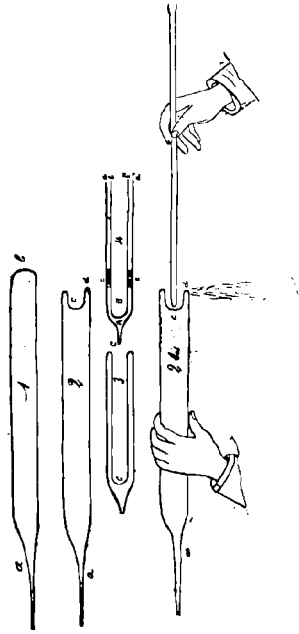
L'emploi des tubes de Dewar tend à se répandre de plus en plus, en particulier pour la conservation des gaz liquéfiés.

Leur construction, par le procédé employé jusqu'à ce jour, est difficile et ne peut être réalisée qu'avec beaucoup de précautions et par de très bons travailleurs de verre. Rappelons ce procédé : Il consiste, d'abord, à placer le tube B à l'intérieur du tube A (n° 4 de la figure), de façon que B et A soient concentriques. On place en *cc'* du carton ou du papier d'amiante pour maintenir les tubes dans cette position, puis on chauffe à la flamme d'une soufflerie les extrémités *aa'*, *bb'* des deux tubes ; on les rapproche au moyen du couteau à verre lorsque le verre est devenu mou, de façon à les souder, enfin on souffle par C pour régulariser la soudure en *ab*, *a'b'*.

Ce procédé limite à la fois et le diamètre et la longueur des tubes. Celui que nous allons indiquer permet, au contraire, de faire beaucoup plus facilement ces vases de toutes dimensions. L'expérimentateur moyennement habile dans le travail du verre pourra construire lui-même ces appareils.

Construction. — On commence par nettoyer soigneusement le tube de verre, à l'alcool d'abord, afin de dissoudre les matières

grasses pouvant se trouver sur les parois, à l'acide azotique ensuite (ou avec un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique); enfin on le lave longuement à l'eau distillée, puis on le sèche, tout cela pour permettre l'adhérence de l'argenteure.



Le tube étant propre, on l'étire à son extrémité *a*, et on le ferme à son extrémité *b* comme un tube à essai. La partie *a* doit naturellement toujours rester ouverte. On chauffe en *b* avec la flamme du chalumeau, afin de rendre le verre mou, puis par *a* on aspire légèrement. Le verre en *b* rentre un peu à l'intérieur du tube formant un ménisque concave *c*. Maintenant alors le tube dans la flamme de la soufflerie, comme l'indique le n° 2 *bis* de la figure, on continue à chauffer les bords de ce tube en *d*, et, avec une pointe de fer maintenue horizontale, on repousse à l'intérieur du tube le verre devenu mou en appuyant en *c* avec l'extrémité de la pointe; on continue ce mouvement tout en tournant dans la

flamme jusqu'à ce qu'on ait obtenu le vase de la longueur désirée, ce qui se fait avec une extrême facilité. Il ne reste plus qu'à argenter les parois internes.

A cet effet, on introduit par *a*, en quantité suffisante pour mouiller les parois, une solution ammoniacale d'argent préparée à l'avance; on verse quelques gouttes d'une solution d'aldéhyde formique à 40° (formol ordinaire); on agite légèrement; l'argent métallique se fixe sur les parois. L'opération terminée, on laisse égoutter le vase. Lorsqu'il est sec, on fait le vide par *a* avec une trompe à mercure, et, lorsque le vide est fait, on ferme à la lampe la pointe étirée *a*. On a alors un vase de Dewar tel que le représente le n° 3 de la figure.

Dosage de la cellulose dans les farines en vue de la recherche de leur degré de blutage,

Par M. L. LINDET,
Professeur à l'Institut national agronomique

L'estimation du degré de blutage des farines présente un grand

intérêt, tant pour l'établissement des transactions commerciales que pour la fixation des droits de douane. Cette estimation se fait toujours par un simple examen superficiel de la farine, après qu'on l'a aplatie et humectée d'eau (procédé Pekar); elle pourrait être également demandée à l'analyse chimique.

Le dosage des débris ou piqûres, rapporté au poids de la farine, pourrait donner, sous ce rapport, quelque certitude, si l'on ne se heurtait pas à ce fait que les réactifs chimiques ou biologiques, qui sont capables d'éliminer l'amidon et le gluten, enlèvent en même temps les composés ternaires, les matières azotées et les matières minérales contenus dans ces débris, en sorte qu'il ne reste plus que de la cellulose plus ou moins imprégnée, qui ne représente ni le poids initial des débris, ni le poids de la cellulose pure.

Dans ces conditions, il semble qu'il soit préférable de doser la cellulose de ces débris en la débarrassant complètement de toutes les matières étrangères qui l'accompagnent.

Cette question avait été posée devant la Commission internationale des analyses (New-York, 1912), et j'avais proposé d'employer, pour le dosage de la cellulose dans les farines, la méthode suivie en général dans les laboratoires agronomiques pour le dosage de la cellulose dans les fourrages, mais en modifiant la partie de l'opération relative à la filtration : au lieu de séparer les produits cellulosiques, après le traitement acide et après le traitement alcalin, en les filtrant à travers des tampons d'amiante, j'avais proposé de les bloquer dans une gelée d'alumine, puis de les filtrer sur du papier; ce tour de main, qui sera décrit plus loin, abrège beaucoup les opérations, mais il ne fait pas disparaître l'inconvénient résultant de la durée du traitement acide, tel qu'il est indiqué dans le procédé classique (chauffage pendant 5 heures au bain-marie, en présence d'une solution à 2p.100 de SO^4H^2). J'ai constaté que mes collègues étrangers, M. Kosutany (Hongrie), M. Villavecchia (Italie), n'hésitent pas à opérer avec des solutions acides plus concentrées et à l'ébullition, par conséquent en un temps beaucoup plus court.

J'ai depuis étudié comparativement, sur une farine bise, les procédés indiqués dans les différentes méthodes proposées, soit pour le traitement acide, soit pour le traitement alcalin, soit pour la filtration, et j'ai constaté qu'on peut interchanger chaque partie de ces méthodes sans modifier sensiblement les résultats.

	Cellulose
Traitement acide et traitement alcalin par le procédé Villavecchia ; filtration à l'amianté . . .	1,53 p. 100
Traitement acide et traitement alcalin par le procédé Villavecchia ; filtration en présence d'alumine.	1,63 —
Traitement acide et traitement alcalin par le procédé des laboratoires agronomiques ; filtration en présence d'alumine	1,55 —
Traitement acide par le procédé Villavecchia ; filtration en présence d'alumine ; traitement alcalin par le procédé des laboratoires agronomiques ; filtration en présence d'alumine	1,63 —

J'ai fait le même genre d'essais sur un échantillon de fourrage, et les poids de cellulose que j'ai obtenus ont varié seulement de 27,9 à 31,4.

Dans ces conditions, il me semble qu'on peut, pour doser la cellulose dans les farines, suivre les indications ci-dessous :

- 1° 10 gr. de farine sont dégraissés à la benzine ou à l'éther ;
- 2° La farine sèche est traitée, dans un bécherglass, par 400 cc. d'HCl (D = 1,025), à l'ébullition pendant 1/2 heure ;
- 3° Le liquide est additionné de 50 cc. d'une solution à 10 p. 100 de sulfate d'alumine hydraté, puis d'ammoniaque ;
- 4° Le précipité d'alumine, englobant le résidu cellulosique, est recueilli sur un filtre sans pli et lavé ;
- 5° Le précipité est détaché du filtre au moyen d'un jet de pissette et recueilli dans un fiole ou dans un vase conique ;
- 6° Le liquide est additionné d'une quantité de soude en plaques représentant 10 gr. pour 100 cc. de liquide, et chauffé à 100° pendant une heure ; l'alumine est dissoute par la soude, et l'excès de celle-ci attaque les impuretés du résidu cellulosique que l'acide sulfurique avait épargnés ;
- 7° Le liquide refroidi est saturé par HCl, puis additionné d'ammoniaque, qui fait reparaître la gelée d'alumine, englobant la cellulose pure ;
- 8° La gelée est filtrée sur un filtre taré sans cendres et lavée ;
- 9° Le précipité d'alumine-cellulose est lavé avec HCl faible, qui dissout l'alumine et laisse la cellulose ;
- 10° Le filtre est séché et pesé ; on déduit du poids total le poids du filtre et des cendres, s'il y a lieu.

Le dosage de la cellulose ainsi pratiqué, sans déterminer, bien entendu, le taux de blutage, peut cependant donner, à cet égard, une indication intéressante.

En 1912, une Commission ministérielle, présidée par M. Fleurent, a procédé à la réfection des types de douane, en mélangeant, pour atteindre le taux d'extraction fixé par la loi, les différents produits fins des broyeurs et des convertisseurs. Grâce à l'obligeance de M. Halphen, secrétaire de la Commission, j'ai eu entre les mains les farines isolées des différents convertisseurs ; j'y ai dosé la cellulose, et, en même temps, j'ai examiné leur blancheur au moyen de la méthode Pekar ; les résultats ont été concordants :

	Quantité de farine extraite p. 100 du blé traité. Chiffres de la Commission	Cellulose dosée	Classement des échantillons par le procédé Pekar
1 ^{er} , 2 ^e , 3 ^e , 4 ^e , 5 ^e convertisseurs	33,54	0,30	1
6 ^e convertisseur	5,28	0,59	2
7 ^e convertisseur	2,48	0,61	3
8 ^e convertisseur	2,38	0,69	4
9 ^e convertisseur	2,32	0,96	5
10 ^e convertisseur	1,25	1,29	6

D'autre part, j'ai constaté, en faisant l'analyse complète des farines types de blé tendre remises par M. Halphen, que le dosage des différents éléments, à l'exception de l'eau, peut servir pour apprécier le taux de blutage des farines ; on sait, en effet, que les parties du grain voisines de l'enveloppe, celles que les engins de broyage attaquent en dernier lieu, renferment plus de matières grasses, plus de matières azotées, plus de cellulose, plus de matières minérales, plus d'acide phosphorique que les parties centrales :

Taux de blutage type à :	Eau	Matières grasses	Matières azotées	Cellulose	Matières minérales	Acide phosphorique
40 p.100	13,66	0,75	11,20	0,20	0,40	0,19
60 —	14,08	0,76	11,37	0,42	0,50	0,25
70 —	13,88	0,80	11,91	0,87	0,53	0,48

De tous ces éléments, celui qui donne le plus de sensibilité pour apprécier le taux de blutage est certainement la cellulose ; si l'on prend, en effet, comme unité le chiffre de chacun de ces éléments, choisi dans la farine à 40 p.100, on constate que ce chiffre devient,

dans la farine à 70 p.100, 1,05 pour les matières grasses, 1,06 pour les matières azotées, 1,30 pour les matières minérales, 2,52 pour l'acide phosphorique, 4,35 pour la cellulose.

Ce dernier chiffre serait encore plus accentué et distant des autres si le type de 80 p.100 représentait bien un mélange de toutes les farines d'un même blé ; mais il a été constitué par la Commission en mélangeant des farines basses, résiduelles des farines fleurs qui avaient servi à la confection des types de 40, 50. 60 p.100.

Je terminerai en remerciant M. Couderc, ingénieur agronome, attaché à mon laboratoire, de la collaboration qu'il a bien voulu me donner.

Appareils pour l'analyse exacte des gaz,

Par M. E. MAUGUIN.

Dans la plupart des laboratoires, on se sert, pour l'absorption des gaz, des pipettes de Hempel, mais, pour l'analyse exacte, cette pratique est doublement défectueuse ; en effet, 1^o avec ces pipettes, on introduit fatalement dans les gaz de petites quantités d'air, ce qui enlève à l'analyse son caractère de rigueur ; 2^o en raison de l'importance de la masse de réactif avec lequel le gaz se trouve en contact, les erreurs dues à l'action dissolvante qu'exerce le réactif sur les gaz avec lesquels il n'a pas réagi de façon notable ne deviennent pas négligeables.

Pour parer jusqu'à un certain point à cette cause d'erreur, on a proposé de saturer à l'avance le réactif, dans la pipette même, avec les gaz du mélange final avec lequel il doit rester en contact. C'est là un artifice particulier à certains cas, mais incorrect en principe.

Aussi, pour éviter ces causes d'erreurs ou pour les atténuer fortement, on emploie de petits volumes de réactif, qu'on renouvelle à chaque opération.

Les deux appareils ci contre permettent d'éviter les deux causes d'erreurs précédentes. Par l'emploi des robinets à trois voies de 120^o d'écartement, il est possible de faire disparaître les espaces nuisibles entre le mesureur et les pipettes d'absorption et d'introduire dans celles-ci des quantités quelconques de réactif et de les éliminer facilement.

Le tube mesureur a, comme particularité, de pouvoir être mis en communication avec un système de compensation pour la mesure des volumes gazeux. Il est représenté (vue de face) en communication avec un compensateur de Haber. La petite

figure (vue de côté) représente la position du tube le reliant au compensateur.

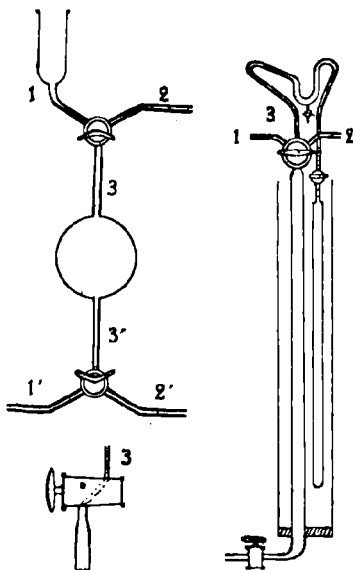
Le robinet permet quatre combinaisons : mettre le mesureur en communication avec les tubes 1 et 2, et avec le compensateur, mettre les tubes 1 et 2 en communication entre eux (le dessin représente le mesureur à $1/20$ de la grandeur naturelle).

La pipette d'absorption est munie aussi, comme le montre la figure, de robinets à trois voies permettant de mettre les tubes 1 et 2, 1' et 2' en communication avec la boule et enfin les tubes 1 et 2, 1' et 2' entre eux. Elle est représentée à $1/6$ de sa grandeur naturelle par le croquis ci-contre.

Pour l'usage, on remplit le mesureur de mercure, puis on réunit, par les tubes 2 et 1, la pipette au mesureur. On introduit un peu de Hg dans le petit entonnoir de la pipette, et l'on garnit complètement les tubes de communications avec ce liquide, en le laissant écouler de 1 à 2 en tournant les clefs des robinets dans les positions correspondantes.

On n'a donc maintenant pas la moindre trace d'air dans l'appareil.

On remplit alors le mesureur de gaz en le faisant communiquer avec la source de gaz par le tube 2 ; on le mesure en se servant du compensateur par lequel le mesureur est en communication par le tube 3 ; on remplit à nouveau le tube 2 d'un peu de mercure qu'on laisse s'écouler du petit entonnoir ; on fait alors passer le gaz dans la pipette en laissant s'écouler le mercure par 1', qui communique par un tube de caoutchouc à un réservoir quelconque ; on chasse complètement le gaz des tubes 1 et 2 par le mercure du mesureur. On envoie donc jusqu'à la dernière trace le gaz dans la pipette. On enlève le mercure restant dans la pipette en aspirant par abaissement du flacon-réservoir de mercure, et l'on introduit le réactif nécessaire en le versant par l'entonnoir ; on sépare la pipette du mesureur ; on fait l'absorption comme à l'ordinaire, et l'on élimine le réactif en l'aspirant à l'aide d'une trompe à vide par le tube 2' ; on réunit à nouveau la



pipette au mesurcur ; on remplit les tubes 2 et 1 avec le mercure qu'on a réservé dans l'entonnoir, puis on renvoie le gaz traité dans le mesureur en remplissant à nouveau 2 et 1 avec le mercure de la pipette, puis on fait la lecture.

On voit qu'il est possible de faire l'analyse sans introduire la moindre trace d'air dans le gaz et de traiter le gaz par une quantité quelconque de réactif, qu'il est très aisé d'éliminer grâce à la forme spéciale de la pipette.

(On peut se procurer ces appareils chez M. Goulon, constructeur, 29, rue de Marseille, à Lyon).

Un condiment japonais peu connu. « Le Cho-Yu »,

Par M. A. HUTIN.

Les Japonais consomment en grandes quantités, dans l'Amérique du Sud, et particulièrement au Pérou, comme condiment devant être ajouté à leurs mets et surtout à leur riz, une sauce qu'ils appellent *Cho-Yu* et à laquelle les montagnards péruviens (Serranos) donnent le nom plus générique de *Salsa* (sauce).

Ayant goûté de cette *salsa* et l'ayant trouvée assez bonne, nous l'avons étudiée, tant au point de vue de sa composition que de sa fabrication.

Voici l'analyse de ce produit :

Densité : 1,250.

Eau : 717 gr. par litre.

Chlorure de sodium : 250 gr. par litre (ce qui correspond à la saturation).

Dextrine ou matières analogues : 49 gr. par litre.

Matières réductrices (glucose et maltose) : 59 gr.6 par litre.

Acidité fixe (évaluée en SO_4H^2) : 3 gr.9 par litre.

Acidité volatile : 0 gr.5 par litre.

Alcool : 2^o1 par litre.

Azote : 40 gr.7 par litre (correspondant à 69 gr.6 de matières protéiques).

Matières organiques non déterminées : 99 gr.5 par litre.

Cette *salsa* est préparée avec du malt de blé, dont la torréfaction est poussée assez loin, et des haricots du pays (dont la peau est de couleur café au lait) ou frejoles de Supe ou des pois chiches (garbanzas), suivant une recette que nous donnons plus loin.

La saveur en est agréable, et nul doute que, si l'on y ajoutait des aromates de nos pays, tels que girofle, muscade, persil, cerfeuil ou estragon, on pourrait arriver à un produit satisfaisant pour les palais européens et donnant l'illusion d'un bouillon.

Il suffit de quelques gouttes de ce produit pour donner aux mets saveur et couleur.

Aucune maison ne prépare encore ce produit : les boutiquiers japonais le vendent 0 sole 60, soit 1 fr.50 le litre.

Voici comment ils le fabriquent :

Un quintal espagnol (46 kilogr.) de blé de bonne qualité est mis à germer jusqu'à ce que sa longueur ait environ augmenté de moitié ; lorsqu'il est arrivé à ce point, on le torréfie légèrement ; le degré de torréfaction importe beaucoup ; c'est là le tour de main. D'autre part, on étuve, avec le moins d'eau possible, un poids égal de pois chiches ou de haricots ou un mélange des deux ; lorsqu'ils sont à moitié cuits, on mélange le blé et les haricots ; on les étend sur des claies, et l'on sèche pendant 8 jours à une douce chaleur à l'étuve ; après dessiccation, le tout est broyé, additionné d'eau, saturé de sel et mis à fermenter pendant 6 à 8 mois dans des cuves ou tonneaux qui ont servi à une préparation antérieure.

Que se passe-t-il ? Pourquoi ce temps considérable ? Quelle peut être l'action du sel sur les levures ? Quelles sont les levures qui prédominent ? Voilà autant de questions que je n'ai pas pu résoudre.

M. le Dr Achalmé, que la question intéresse, se propose d'étudier la question au point de vue microbiologique.

Nous ne doutons pas que cette question ne soit très intéressante et susceptible d'applications.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Le fluor dans les eaux douces. — MM. A. GAUTIER et CLAUSMANN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 18 mai 1911). — MM. Armand Gautier et Clausmann ont recherché le fluor dans un grand nombre d'eaux douces (eaux de fleuves et de rivières, eaux de glaciers, eaux de sources) par la méthode très sensible qu'ils ont préconisée (1). Voici les conclusions de leur travail :

1° Aucune des eaux potables analysées, de source ou de rivière, ne contient au-delà de 0 milligr. 6 de fluor par litre ;

2° Dans les eaux minérales, froides ou chaudes, le fluor dépasse assez généralement, et souvent de beaucoup, 1 milligr. ;

3° Les eaux de terrains calcaires (jurassique, crétacé, tertiaire, etc.) sont moins riches en fluor que celles fournies par les

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 22.

terrains primitifs (granits, granulites, schistes, gneiss, etc.).

4° Les eaux qui sortent de terrains primitifs, riches en fluor à leur source, s'en appauvrissent d'autant plus qu'elles parcourent ensuite une plus grande étendue de terrains calcaires (cas de l'Allier, de l'Isère et de l'Aude, comparés aux eaux de Cadi, de la Saône et de la Vilaine). Le carbonate de chaux, surtout s'il est mélangé de phosphates (comme c'est le cas le plus fréquent dans les terrains calcaires) enlève le fluor aux solutions, même très étendues, de fluorures solubles ;

5° A Paris, les eaux potables ordinaires apportent, par jour, à chaque individu 0milligr.12 environ de fluor ou 0milligr.25 de fluorure de calcium ; c'est le quart de ce qu'un homme perd par ses fèces et par ses urines. L'exfoliation épidermique élimine beaucoup plus. La majeure partie du fluor provient des aliments solides.

Causes d'erreur dans la recherche de l'arsenic au moyen du réactif de Bougault. — M. R. GUYOT

(*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août 1913).— M. Guyot a eu l'occasion d'analyser du nougat dans lequel on pouvait soupçonner la présence de l'arsenic ; l'essai à l'appareil de Marsh, après la destruction de la matière organique, démontra que le nougat ne contenait pas d'arsenic, mais, avant de recourir à ce procédé, M. Guyot avait recherché l'arsenic au moyen du réactif de Bougault, et il avait obtenu une réaction positive. Cette observation montre que ce réactif n'est pas caractéristique de la présence de l'arsenic.

M. Barthe avait, d'ailleurs, déjà remarqué que le réactif hypophosphoreux de Bougault est réduit par les laits de femme, d'ânesse et de vaché, ainsi que par l'urine normale de l'homme ; la réduction donne lieu à une couleur noire et même à un précipité.

La réduction par le lait, comme par la macération du nougat, est due à la présence du saccharose dans le nougat et du lactose dans le lait. Le sucre interverti, le glucose, le lévulose, le galactose donnent le même résultat. La réduction qui se produit est sous la dépendance des produits aldéhydiques des sucres. Cependant le formol et le trioxyméthylène ne déterminent aucune réduction du réactif de Bougault ; au contraire, l'alcool éthylique, la paraldéhyde, les aldéhydes propylique, isopropylique, butyrique et isobutyrique, valérique, l'œnanthol et le glyoxal donnent un abondant précipité brun avec le réactif de Bougault. Au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série des homologues, le précipité brun fait place à une huile brunâtre, qui surnage le liquide.

Le glycogène ou sucre animal, la gomme arabique, la gomme adragante réduisent abondamment le réactif en question.

L'amidon et la dextrine se comportent de même, sans doute à cause de leur transformation en glucose.

Toutes les substances renfermant du glucose et du lévulose ou l'un ou l'autre de ces produits (miel, manne, etc.) agissent de même ; la mannite ne fournit aucune coloration.

Certains dérivés synthétiques du glucose, comme le chloralose, ne donnent pas de coloration ; le chloral lui-même est indifférent. Certains glucosides, tels que la salicine, donnent des résultats négatifs avec le réactif Bougault.

Les alcools et les acides correspondant aux aldéhydes qui sont cités plus haut et qui réduisent le réactif en question sont sans action sur lui. De même la vanilline, qui ne donne qu'une légère teinte brune.

L'albumine de l'œuf et la caséine provoquent une coloration brune.

L'urine, après défécation au sous-acétate de plomb, ne donne plus de précipité ; elle ne fournit plus qu'une teinte légèrement foncée ; toutefois, l'urine des diabétiques, après défécation, donne une coloration brune et un précipité.

M. Guyot avait espéré différencier le précipité formé par l'arsenic d'avec celui que produisent les autres substances, en le soumettant à l'action de l'hypobromite de soude, qui a la propriété de dissoudre l'arsenic ; mais l'hypobromite de soude dissout également le précipité formé par toutes les substances qui réduisent le réactif de Bougault.

On doit observer que les hypophosphites alcalins ne réduisent les sels arsenicaux qu'en milieu fortement chlorhydrique ; leurs solutions aqueuses sont sans action, ainsi qu'a pu le constater M. Guyot avec la liqueur de Fowler. Il en est de même si l'on acidifie légèrement ces solutions par l'acide acétique ou phosphorique ; en les additionnant, au contraire, d'un excès d'acide chlorhydrique, la réduction a lieu immédiatement.

Lorsqu'on examine le brunissement des liqueurs sucrées qui ont été réduites par l'acide hypophosphoreux, on constate que la couleur brune se produit tout d'abord au fond du tube pour gagner peu à peu la surface du liquide, et l'on perçoit nettement l'odeur de caramel.

Est-ce ce produit qui est la cause du brunissement et du précipité ?

En tous cas, l'acidité du milieu doit être mise en cause, car, en faisant agir des solutions d'hypophosphite de sodium en milieu chlorhydrique, on remarque que la réduction est d'autant plus considérable que l'acidité est plus grande.

Or, d'après MM. Berthelot et André, lorsque l'acidité est faible, il se forme des acides lévulique et formique, du formol et une petite quantité d'acide humique. Lorsque l'acidité est forte, il se produit une proportion élevée d'acide humique. Cet acide est

Brun, et c'est probablement lui qui détermine le précipité et la coloration brune.

Il est curieux de constater la formation de cet acide humique par dégradation violente de la molécule sucrée, alors que les infiniment petits aboutissent au même terme, avec les mêmes produits, par une action lente et progressive.

Comme le professeur Barthe, M. Guyot estime qu'on ne doit se servir du réactif de Bougault que lorsque la substance avec laquelle on opère ne contient pas de matières organiques.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouvelle méthode de dosage colorimétrique du titane. — MM. V. LENIER et W. GRAWFORD. — Le dosage du titane est généralement considéré comme étant très délicat. Les méthodes les plus employées peuvent se rapporter à deux types : l'hydrolyse et la méthode colorimétrique. Pour de hauts pourcentages en titane, l'hydrolyse du sulfate est l'une des plus anciennes méthodes gravimétriques. Gooch (1) et Chatard (2), en substituant une solution acétique à la solution sulfurique, imaginèrent une méthode de séparation et de précipitation beaucoup plus satisfaisante que la vieille méthode sulfurique. La méthode de Baskerville (3), par hydrolyse d'une solution chlorhydrique, a été essayée à plusieurs reprises dans le laboratoire des auteurs avec des produits titanifères très pauvres, puis très riches en titane, comme le rutile par exemple, et ils ont obtenu des résultats très satisfaisants par rapport avec la méthode acétique.

Pour de faibles pourcentages en titane, la méthode colorimétrique innovée par Weller (4) est le plus souvent applicable. Cette méthode est basée sur la coloration jaune qui se produit par addition d'eau oxygénée à une solution sulfurique de titane; cette méthode d'analyse est d'une application générale dans les analyses des argiles, des roches siliceuses et des matières premières de ce genre, pauvres en titane. La sensibilité de la coloration due à la présence des fluorures est si prononcée que l'action de décoloration sur une solution de titane contenant de l'eau oxygénée a été proposée par Steiger (5) comme un moyen de dosage des fluorures.

(1) *Chemical News*, 1885, n° 55, p. 68.

(2) *Amer. chem. Journal*, 1891, XIII, p. 406.

(3) *Journ. Amer. chem. Society*, 1894, XVI, p. 427.

(4) *Ber.*, 1882, XV, p. 2593. Voir aussi *Fres. Zeit.*, IX, p. 44, et X, p. 330.

(5) *Journ. Amer. chem. Society*, 1907, XXX, p. 249.

Lévy (1), en étudiant quelques réactions colorées des acides titanique, columbique, tantalique et stannique, trouva que certains composés organiques, contenant un ou plusieurs groupes phénol, donnaient avec ces acides des colorations intenses. Il opéra en solution sulfurique concentrée et observa que toutes ces colorations étaient détruites par addition d'une petite quantité d'eau, sauf celle due à l'acide stannique. En présence de ces résultats, il proposa une méthode d'analyse de ces acides et parallèlement une méthode pour la recherche de certains phénols.

Muller (2), étudia le dosage colorimétrique du titane en solution aqueuse au moyen de la coloration produite par l'acide salicylique et put ainsi déceler de très petites quantités de titane.

En étudiant les fluorures doubles de columbium, de titane, de tantalite et de tungstène en solution sulfurique concentrée, Hall et Smith (3) donnèrent quelques réactions colorées du titane :

Morphine	écarlate.
Codéine.	aucune coloration.
Brucine.	rouge clair.
Phénol	rouge-brique.
α -naphtol	vert à vert-brun.
β -naphtol	brun-café.
Thymol.	grenat.
Résorcine	rouge-brun.
Hydroquinone.	écarlate.
Pyrocatechine	chocolat.
Pyrogallol	rouge-brun foncé.
Acide salicylique	rouge intense.
Acide métaoxybenzoïque.	jaune de chrome.
Acide paraoxybenzoïque.	jaune de chrome.
Acide gallique	rouge-brique.
Cinchonidine	aucune coloration.
Apomorphine	rouge-brun clair.
Narcéine	brun.
Berbérine	brun clair.
Narcotine	brun.
Acide chromotropique	rouge intense.

Après avoir étudié l'action exercée sur quelques autres substances par le titane en solution sulfurique, ils ont obtenu les résultats suivants :

Reactifs	Coloration produite en une minute	Coloration produite en 24 heures
Codéine	améthyste clair	plus sombre.
Homatropine.	rouge clair	cerise.
Hydrastine	rouge clair.	pas de changement.

(1) *Comptes rendus*, CIII, p. 4075 et 4195.

(2) *Journ. Amer. chem. Society*, 1940, **XXIII**, p. 1506.

(3) *Proc. Am. phil. Society*, 1905, **XLIV**, p. 195.

Réactifs	Coloration produite en une minute	Coloration produite en vingt-quatre heures
Hyoscyamine . . .	rose clair . . .	pas de changement.
Pelletiérine . . .	brun-noir . . .	rose.
Physostigmine . . .	rouge . . .	pas de changement.
Salicylate de physos- tigmine	rose-jaunâtre . . .	pas de changement.
Pipérine	brun	charbonné.
Strophantine . . .	brun clair . . .	pas de changement.
Aspidospermine . . .	rouge	pas de changement.
Avénine (légumine). . .	chocolat.	pas de changement.
Belladonine	rouge foncé . . .	chocolat.
Bulbocapnine	pas de coloration.	rose.
Colchicine	jaune; puis rouge.	brun-rougeâtre.
Collidine	brun clair	pas de changement.
Cryptopine	pourpre foncé . . .	noir.
Chélidonine	rouge foncé . . .	pourpre.
Chlorogénine	jaune	brun clair.
Cotarnine	rouge	pas de changement.
Delphinine	rouge-noirâtre . . .	plus sombre.
Duboisine	rose	brun-rouge clair.
Erythrophléine . . .	rouge clair	plus sombre.
Ditamine	rose	rouge.
Digitaléine	rouge	plus sombre.
Éméline	rouge	rouge intense.
Hydrocotarnine . . .	rouge	noir.
Jaborine	rouge	rouge foncé.
Yervine	brun	vert foncé.
Lépidine	jaune clair	pas de changement.
Pelletiérine	rouge clair	pas de changement.
Daturine	aucune coloration.	rose.

On n'obtient aucune coloration ni en une minute ni en 24 heures avec les alcaloïdes suivants : atropine, caféine, cinchonidine, pilocarpine, cinchonine, cocaïne, quinine, scopolamine, spartéine, arécoline, anagyrene, cocaéthylène, cinchonamine, conhydrine, cytisine, gelsémine, ecgonine, gymnospermine, hyoscine, choline, lobéline, tritopine, tropine, taxine, laudanosine, lycoctonine, oxyacanthine, oxyspartéine, picoline, protopine, papavérine, québrachine, sabadilline, sabadine, aporétine.

Les colorations produites par plusieurs de ces substances essayées sont tellement plus intenses que la coloration donnée par l'eau oxygénée, que quelques essais furent faits afin de s'assurer si la coloration est proportionnelle à la quantité de titane et si elle n'est pas affectée par un excès du réactif.

Le phénol et le titane en solution sulfurique donnent une coloration rouge intense lorsque la solution est concentrée, et jaune-rougeâtre en solution diluée ; bien qu'il se produise une coloration avec une quantité d'acide titanique ne dépassant pas 0gr.00003, on ne peut pas considérer l'intensité de la coloration comme étant proportionnelle à la quantité de titane.

L'hydroquinone, l'acide chromotropique, l'acide salicylique, et d'autres alcaloïdes réagissent sur le titane en solution sulfurique concentrée, mais bien qu'ils permettent de déceler 0gr.00001 d'acide titanique, la coloration ne peut donner lieu à un dosage quantitatif.

Le thymol et l'acide titanique en solution sulfurique concentrée donnent une coloration rouge foncé si le titane se trouve en quantité suffisante; en solution diluée, la coloration est jaune-rougeâtre. Dans ce cas, la coloration est fonction de la quantité de titane et peut former la base d'une détermination colorimétrique.

Le thymol, dissous dans SO^4H^2 concentré, donne une légère coloration jaune, qui croît rapidement avec la quantité de thymol. On peut éviter cette coloration en dissolvant d'abord le thymol dans un peu d'acide acétique ou dans l'acide acétique contenant 10p.100 d'alcool; on peut alors ajouter SO^4H^2 sans formation d'aucune coloration. La solution de thymol ainsi préparée est parfaitement stable si elle est conservée à l'abri de la lumière, mais elle noircit en quelques heures lorsqu'elle est exposée directement aux rayons du soleil.

Le rapport du thymol au titane peut varier dans des proportions assez considérables, mais on sera dans les meilleures conditions en prenant au moins 0gr.006 de thymol pour 0gr.0001 de titane à l'état de TiO^2 .

Le tableau suivant indique les résultats obtenus à l'aide du colorimètre Dubosq-Soleil :

Numéros	TiO^2 employé	TiO^2 trouvé
1	0milligr.21	0milligr.20
2	0milligr.21	0milligr.19
3	0milligr.31	0milligr.30
4	0milligr.31	0milligr.294
5	0milligr.40	0milligr.405
6	0milligr.40	0milligr.37
7	0milligr.50	0milligr.50
8	0milligr.50	0milligr.52

En opérant sur de plus grandes quantités de titane et à l'aide d'un colorimètre Kennicott-Sargent, on a obtenu les résultats ci-dessous :

Numéros	TiO^2 employé	TiO^2 trouvé
9	1milligr.0	0milligr.9
10	1milligr.5	1milligr.5
11	2milligr.1	2milligr.0
12	2milligr.5	2milligr.5

Nous indiquons ci-dessous les résultats comparatifs obtenus avec quatre échantillons de bauxite, analysés par la méthode de Weller et par la méthode colorimétrique au thymol. Pour celle-ci, 0gr.3 de l'échantillon a été attaqué au moyen du bisulfate de

potasse, et la fusion a été maintenue pendant une demi-heure; au bout de ce temps, la masse fondue a été dissoute dans SO^4H^2 concentré :

Numéros	Méthode de Weller	Méthode au thymol	
	TiO ² p. 100	TiO ² p. 100	TiO ² p. 100
13. . .	3,3	3,7	3,4
14. . .	1,93	2,2	2,1
15. . .	2,20	2,15	2,28
16. . .	2,97	2,83	2,95

Effet de la dilution. — En ajoutant de l'eau à une solution de titane colorée par le thymol, Lévy a remarqué que la couleur pâlisait et était complètement détruite. Les expériences suivantes montrent l'effet de la dilution de l'acide sur le pourcentage apparent du titane.

500 cc. de solution type d'acide titanique ont été préparés avec un excès de thymol ; on a pris des portions aliquotes de cette solution, qui ont été additionnées d'une quantité d'eau déterminée ; ces diverses portions ont été diluées à 50 cc. par addition de SO^4H^2 ($D=1,84$) et comparées avec une prise de 25 cc. de solution primitive diluée à 500 cc. avec SO^4H^2 ($D=1,84$).

L'addition d'eau ne paraît pas influencer la coloration tant que la concentration est supérieure à 79,4 p. 100 de SO^4H^2 ($D=1,725$), au-dessous de laquelle la coloration disparaît. Dans ces expériences, on a eu soin de ramener les solutions à la température ordinaire après la dilution de l'acide, parce que les solutions chaudes sont un peu moins colorées que celles de températures plus basses.

SO^4H^2 p. 100	TiO ² réellement présent	TiO ² apparent	TiO ² apparent
93,05 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 625	100 p. 100
87,60 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 625	100 —
85,70 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 625	100 —
83,32 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 625	100 —
82,00 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 625	100 —
80,68 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 625	100 —
79,36 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 625	100 —
77,60 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 575	92 —
76,30 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 537	86 —
74,51 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 500	80 —
73,23 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 462	74 —
71,99 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 412	66 —
70,74 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 375	60 —
68,97 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 337	54 —
67,59 . .	0 milligr. 625	0 milligr. 300	48 —

Effet de la température. — On a maintes fois constaté que la solution de titane colorée par le thymol perd une partie de sa coloration par la chaleur et la retrouve par refroidissement.

Les chiffres du tableau suivant montrent que la coloration ne tend à disparaître que vers 100° :

Numéros	Température	TiO ² présent	TiO ² apparent	TiO ² apparent
1. . .	30°	0milligr.625	0milligr.625	100p.100
2. . .	40°	0milligr.625	0milligr.625	100 —
3. . .	50°	0milligr.625	0milligr.625	100 —
4. . .	60°	0milligr.625	0milligr.625	100 —
5. . .	80°	0milligr.625	0milligr.625	100 —
6. . .	90°	0milligr.625	0milligr.625	100 —
7. . .	100°	0milligr.625	0milligr.425	68 —
8. . .	110°	0milligr.625	0milligr.250	40 —
9. . .	120°	0milligr.625	0milligr.150	24 —

Effet du fluor. — Les fluorures font disparaître la coloration jaune qui se produit lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution de titane ; les auteurs ont étudié l'action de l'acide fluorhydrique sur la coloration *thymol-titane*. A ce propos, il est bon de noter que, dans le traitement préliminaire de la matière première titanifère en vue de l'amener en solution sulfurique concentrée, il a été pratiquement impossible d'y trouver des fluorures.

Numéros	TiO ² présent	Fluor présent	TiO ² apparent	TiO ² apparent
1. . .	0milligr.625	0milligr.26	0milligr.588	95,6p.100
2. . .	0milligr.625	0milligr.52	0milligr.576	93,7 —
3. . .	0milligr.625	0milligr.78	0milligr.448	72,2 —
4. . .	0milligr.625	1milligr.04	0milligr.388	62,2 —
5. . .	0milligr.625	1milligr.30	0milligr.388	54,1 —
6. . .	0milligr.625	1milligr.52	0milligr.301	48,9 —
7. . .	0milligr.625	1milligr.82	0milligr.276	44,2 —
8. . .	0milligr.625	2milligr.08	0milligr.250	40,1 —
9. . .	0milligr.625	2milligr.34	0milligr.213	34,1 —
10. . .	0milligr.625	2milligr.60	0milligr.187	30,0 —
11. . .	0milligr.625	2milligr.86	0milligr.150	24,0 —

Effet des chlorures, des phosphates, de l'étain et du tungstène.

— Des solutions de diverses concentrations, contenant HCl, PO⁴H³ et étain, systématiquement ajoutés à la solution sulfurique de thymol, n'ont pas paru exercer d'influence sur la coloration. L'acide tungstique affecte la coloration en raison directe de la proportion de tungstène.

Numéros	TiO ² présent	TgO ³ présent	TiO ² apparent
1.	2milligr.2	0milligr.47	2milligr.48
2.	2milligr.2	0milligr.94	2milligr.75
3.	2milligr.2	1milligr.41	3milligr.40
4.	2milligr.2	1milligr.88	3milligr.25
5.	2milligr.2	2milligr.35	3milligr.50

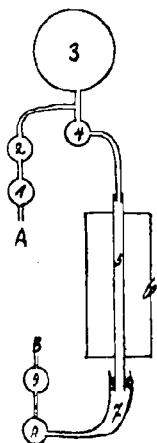
Le thymol, le phénol, l'hydroquinone, l'acide salicylique et

l'acide chromotropique sont les composés organiques qui donnent les colorations les plus nettes avec le titane en solution sulfurique concentrée. Quant au thymol, il permet de déceler de petites quantités de titane plus sûrement que la méthode de Weller.

Cette méthode au thymol est simple et rapide. La seule opération qui prenne du temps est celle qui consiste à refroidir SO^2H^2 à la température ordinaire, ce qui peut être facilité par l'emploi d'un bain à température constante.

H. C.

Procédé facile de séparation du fer d'avec l'aluminium. — M. H. BORCK (*Chem. Zeitung*, 1914, p. 7). — La méthode employée par l'auteur est déjà connue et consiste à séparer les deux oxydes par chauffage dans un mélange d'air et de gaz HCl, qui volatilise le fer et laisse l'alumine. L'inexactitude de la méthode ne se trouve pas dans la manière dont les deux oxydes se conduisent, mais dans le fait que les creusets de porcelaine ou de platine varient de poids quand on les chauffe dans un mélange d'air et d'HCl. Au lieu de porcelaine ou de platine, on peut employer le quartz, dont le poids reste invariable dans les mêmes conditions. Cette méthode permet d'opérer avec quelques centigr., ce qui est un grand avantage avec les précipités volumineux de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et $\text{Al}(\text{OH})^3$. Elle est beaucoup plus exacte et plus commode que la séparation par KOH, surtout lorsque l'alumine se trouve en faible proportion en présence d'une assez grande quantité de Fe^2O^3 .



L'appareil utilisé par l'auteur se compose, comme le montre la figure schématique, des flacons laveurs 1, 2, 4, 8 et 9, de l'appareil de Kipp 3, du tube de chauffage 5, de l'allonge 7, et du four 6, ainsi que d'une série de petites nacelles en quartz. Le flacon laveur 1 reste vide ; le flacon 2 contient du SO^2H^2 concentré ou du mercure de préférence, de telle sorte que le tube inférieur plonge d'environ 1 centim. Dans le flacon 4, on met environ 30 cc. d'HCl concentré ; le flacon 8 contient 50 cc. d'eau, et le flacon 9 renferme 50 cc. de KOH à 30 ou 40 p. 100. L'appareil de Kipp est garni d' $\text{Zn}^2\text{H}^2\text{Cl}$ en petits morceaux et de SO^2H^2 concentré. L'appareil est monté de telle sorte qu'aucun retour de gaz ne puisse se produire et qu'une fois en marche il puisse fonctionner sans surveillance. Pour l'analyse, on place les nacelles dans le tube de chauffage ; on allume le four, et on laisse passer lentement HCl ; on relie l'appareil soit en A à la conduite d'air

comprimé, soit en B à la trompe aspirante, et l'on fait passer l'air assez rapidement pour qu'on ne puisse plus compter les bulles dans le flacon 4. Lorsque le chauffage est terminé dans le tube, on chauffe encore les nacelles pendant un certain temps à l'air, parce que le quartz absorbe à sa surface HCl ou des chlorures volatils, qui sont chassés par un court chauffage au rouge à l'air. On peut faire de cette façon les séparations connues de W, Mo, et U, de SiO_2 et ThO_2 . N. B.

Dosage du nickel par la diméthylglyoxime. — O. BRUNCK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 345). — L'auteur a montré précédemment que le nickel peut être non seulement dosé, mais aussi séparé de beaucoup d'autres métaux, et en particulier du cobalt et du fer, par le réactif de Tschngaeff (1). Il précise aujourd'hui divers points du mode opératoire.

Il avait indiqué de filtrer sur un creuset de Neubauer, aussitôt après la précipitation, le précipité formé à l'ébullition, de sécher à 110-120° et de peser. En réalité, la précipitation n'est complète qu'après quelque temps, mais le précipité qui se forme ensuite, bien que volumineux, ne représente qu'un poids très minime, tout au plus 0 milligr.2 de nickel et souvent moins ; on peut donc le plus souvent négliger cette perte si la rapidité du dosage offre plus d'intérêt que la précision absolue ; pour ce dernier cas, on devra laisser reposer pendant une heure avant de filtrer.

Un grand excès d'ammoniaque augmente un peu la solubilité, tandis que AzH^4Cl , même en quantité importante, est sans influence. L'action dissolvante de l'alcool se fait sentir lorsque le volume de la solution alcoolique est grand relativement au volume total, c'est-à-dire si l'on veut précipiter le nickel en solution très concentrée.

Les différences qu'on a observées lors du dosage du nickel dans l'acier, suivant qu'on filtre immédiatement ou après 24 heures, doivent être attribuées aux grandes quantités de sels de fer complexes et à un grand excès d'acide tartrique, qui exerce une action retardatrice sur la séparation du sel de nickel.

La solubilité du nickel-diméthylglyoxime ($\text{NiC}^2\text{H}^{44}\text{Az}^4\text{O}^4$) dans l'eau chaude est négligeable si on lave un sel bien cristallisé ; elle n'est appréciable que si l'on a affaire au sel amorphe, qui a tendance à former des solutions colloïdales.

On a proposé d'amener le nickel à l'état d'oxydure pour le peser sous cette forme ; on recueille alors le précipité sur un filtre ordinaire, et on le calcine à l'air sans sécher. Cette opération exige certaines précautions et peut donner lieu à des mécomptes ; le seul avantage est d'éviter l'emploi du coûteux creuset de Neubauer ; c'est appréciable lorsqu'on doit faire des analyses par

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 202.

séries dans les laboratoires industriels. L'auteur a fait établir, par la firme W. C. Heraeus (Hanau), un creuset spécial, constitué par un creuset de Gooch dont le tamis est garni d'une couche filtrante de mousse de platine, qui y est fixée par calcination. Ce creuset convient pour les cas où le précipité ne doit pas être fortement chauffé; cependant il supporte la calcination au rouge sombre. Il n'est détérioré que s'il est chauffé sans précaution sur une flamme libre lorsqu'il est encore humide. Pour nettoyer le creuset, il est nécessaire d'aspirer par la couche filtrante l'acide employé comme dissolvant et l'eau de lavage. Lorsque les qualités filtrantes du creuset diminuent, on y fait passer un peu d'acide fluorhydrique dilué, et on lave aussitôt à l'eau chaude.

Lorsqu'on veut doser le nickel en présence du cobalt, on peut soit précipiter les deux métaux par électrolyse et doser ensuite le nickel dans leur solution par la diméthylglyoxime, soit doser les deux métaux par électrolyse sur une partie aliquote et ensuite le nickel sur une autre partie.

Le procédé est très intéressant pour le dosage du nickel dans les aciers; on opère directement sur la solution, car le fer, le chrome, le manganèse, le molybdène, le vanadium, le titane, le cuivre ne sont pas gênants; l'exactitude de la méthode permet d'opérer sur des prises d'essai très faibles (0 gr.5 au lieu de 5 gr.). On prend souvent des quantités plus fortes; il faut alors employer un grand excès d'acide tartrique, afin de maintenir le fer en solution si on ne le sépare pas par extraction à l'éther, procédé courant dans beaucoup de laboratoires métallurgiques. Dans le premier cas, la séparation du nickel-diméthylglyoxime est retardée; dans le deuxième cas, la méthode est inutilement compliquée.

Lorsqu'on a affaire à des aciers contenant à la fois du nickel et du cobalt, le dosage du nickel par la diméthylglyoxime présente certaines difficultés, car le précipité peut contenir du cobalt. En présence de fer au maximum, malgré l'existence d'une quantité suffisante d'acide tartrique, il se sépare un composé complexe de fer et de cobalt. Si tout le fer est au minimum, cette précipitation n'a pas lieu. Il suffit donc de ramener tout le fer à l'état ferreux en effectuant un traitement par SO_2 avant de faire la précipitation. La quantité de diméthylglyoxime doit représenter cinq fois le poids supposé de nickel et de cobalt existant dans la solution. Le plus souvent, ces précautions sont superflues, car, pour l'analyse complète, on sépare le fer par le procédé à l'acétate.

Si l'on ne veut pas le doser et si on l'extrait par l'éther, il faut observer que le chlorure de cobalt y est sensiblement soluble. Si l'on emploie le procédé indiqué plus haut, on peut doser le fer et le cobalt dans la solution après destruction de la diméthylglyoxime par HCl .

E. S.

Nitrates et nitrites dans le lait. — MM. G. D. ELSDON et JOHN A. L. SUTCLIFFE (*The Analyst*, 1913, p. 450). — Une partie de cette note a fortement attiré l'attention des chimistes ; les résultats mentionnés, qui sont parfois en contradiction avec les travaux d'autres auteurs, sont d'un intérêt général : on y trouvera une nouvelle méthode de dosage des nitrates dans le lait lorsqu'il y en a une assez forte quantité, méthode qui peut être appliquée en présence des nitrites.

Comme c'est le sérum du lait qui doit servir pour le dosage des nitrates, voici le mode de préparation adopté.

Préparation du sérum du lait. — L'auteur a constaté que les meilleurs résultats sont obtenus en recourant à la méthode imaginée par Tillmans et Sutthoff (1), légèrement modifiée. Le réactif précipitant consiste en une solution à 2,5 p. 100 de sublimé dans HCl à 1 p. 100.

25 cc. de lait sont mélangés avec 25 cc. de ce réactif et, après un mélange parfait, on verse le tout sur un filtre en papier de 11 centim. de diamètre ; on recueille 25 cc. du filtratum. Sa vitesse de filtration peut être considérablement augmentée si l'on chauffe le lait avant d'y ajouter le réactif, mais, dans ce cas, le filtratum obtenu n'est pas aussi limpide, et les auteurs préfèrent opérer à froid.

Recherche des nitrates dans le lait. — Le lait étant normalement exempt de nitrates, la présence de ceux-ci est une présomption de l'addition d'eau ; plusieurs méthodes ont été proposées pour la recherche des nitrates ; celle qui est le plus en faveur repose sur la coloration bleue produite par la solution de sulfate de diphénylamine. Cet essai est très sensible, mais il donne la même réaction en présence des nitrites et ne peut servir en leur présence. Avant de rechercher les nitrates, il faudra donc s'assurer de l'absence des nitrites par le procédé Greiss-Ilosvay. Si l'on trouve des nitrites, on devra se servir d'une autre méthode pour la recherche des nitrates ; l'auteur emploie le réactif brucine-sulfurique décrit plus loin.

D'après P. Soltsien (2), dans l'essai à la diphénylamine, non seulement l'acide nitreux ne donnerait pas la réaction, mais encore il la masquerait dans le cas de présence simultanée des acides nitreux et nitrique. Suivant les auteurs, ces conclusions seraient erronées, et non seulement l'acide nitreux donnerait la réaction dans tous les cas, mais encore donnerait une coloration plus foncée que l'acide nitrique à poids égal et dans un temps plus court.

Essai des nitrates par la diphénylamine. — Le réactif est préparé en ajoutant 50 cc. d'eau à 0 gr. 085 de sulfate de diphényl-

(1) *Zeitsch. Untersuch. Nahr. Genussm*, 1910, XX, p. 49, et *Analyst* 1910, XXXV, p. 434.

(2) *Pharm. Zeit.*, 1906, LI, p. 765, et *Analyst*, 1906, XXXI, p. 374.

amine, contenu dans un grand récipient et en versant peu à peu sur ce mélange 450 cc. de SO^4H^2 concentré.

Pour l'essai, on prend 1 cc. du sérum de lait à essayer, qu'on introduit dans un tube à essai ; on y ajoute 4 cc. du réactif, et le tout est mélangé et refroidi. La présence d'une trace de nitrate donne la coloration bleue bien connue

Méthode à la brucine-sulfurique. — En présence des nitrites, ce réactif donne immédiatement une coloration rouge, qui passe au jaune-paille en 3 à 6 heures en l'absence de nitrates. S'il existe des nitrites et des nitrates, la coloration rouge primitive pâlit, mais une coloration rougeâtre persiste pendant plusieurs semaines. Donc, pour rechercher les nitrates en présence des nitrites, il faut comparer l'essai obtenu avec un autre pour lequel on se sera assuré de l'absence des nitrates en suivant la méthode donnée ci-après.

Présence des nitrates dans le lait. — Le nitrate de potassium a été employé comme préservateur et aussi pour enlever au lait un certain mauvais goût. Dans certains échantillons de lait récemment examinés dans le laboratoire des auteurs, on a constaté la présence du nitrate de potasse, et le vendeur a reconnu qu'il avait ajouté ce produit pour lui enlever le mauvais goût en question. On doit donc faire l'essai des nitrates dans le lait en même temps qu'on procède au dosage de la matière grasse par le procédé Gerber. Lorsqu'on agit du lait contenant des nitrites ou des nitrates avec 90 p.100 de SO^4H^2 , il se produit une coloration brune, brun doré dans le cas des nitrites, quelquefois noirâtre en présence des nitrates. Lorsqu'on constate de semblables colorations, le lait doit être soumis à l'essai.

Détermination des nitrates dans le lait. — Les auteurs abandonnent la méthode à la diphénylamine comme étant trop sensible et recommandent les méthodes suivantes :

Méthode à l'acide sulfurique. — 5 cc. de lait sont placés dans un tube bouché, et l'on y ajoute 5 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,770$). Le contenu du tube est agité, et la coloration obtenue est comparée avec celle donnée par un lait contenant des proportions connues de nitrates et traité de la même manière. Ce procédé donne de bons résultats en l'absence de nitrites, mais, s'il existe des nitrites et des nitrates, il faut employer la méthode suivante :

Méthode à la brucine sulfurique. — Le réactif est préparé en dissolvant 0 gr.2 de brucine pure dans 75 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,82$) et ajoutant à ce mélange 25 cc. d'eau.

En l'absence des nitrites, 5 cc. du sérum sont placés dans un tube à essai, et l'on y ajoute 10 cc. du réactif précédent. Le contenu du tube est mélangé et versé dans un cylindre de Nessler ; on laisse reposer pendant 1/2 heure. La coloration obtenue est comparée avec des solutions types préparées de la même manière.

En présence des nitrites, la coloration est produite immédiate-

ment par l'addition du réactif, puis pâlit rapidement à cause de l'action décolorante des nitrites. Cette action est visible même après un repos d'une nuit, bien que son effet ne soit pas considérable. Les auteurs ont constaté que cette action décolorante, exercée par les nitrites sur la couleur produite par les nitrates est indépendante de la quantité de nitrites présente, au moins pour des quantités variant de 2 à 40 pour 100.000.

Dans le cas d'un mélange de nitrites et de nitrates, on doit procéder comme suit : 5 cc. du sérum sont placés dans un tube à essai, et l'on y ajoute 10 cc. du réactif. En même temps, on prépare des solutions types contenant des quantités convenables de nitrates, et, dans chacun de ces types, on ajoute environ 10 p.100.000 de nitrite de sodium ; on verse le contenu de ces tubes dans des tubes de Nessler, et l'on compare la coloration produite au bout de trois heures.

Réduction des nitrates en nitrites dans le lait à la longue. — Les auteurs ont observé que des nitrates ajoutés au lait donnent, au bout de deux jours, la réaction des nitrites et que la production de ceux-ci augmente jusqu'au quatrième jour, pour diminuer et disparaître ensuite. Les essais faits sur des laits frais et aigris ont donné les mêmes résultats.

Dosage des nitrites. — Le réactif employé par les auteurs est préparé comme suit : 0gr.1 de α -naphtylamine est dissous dans 20 cc. d'acide acétique cristallisable, et l'on mélange avec 0gr.5 d'acide sulfanilique dissous dans 150 cc. d'acide acétique chaud à 6p.100 ; le tout est amené au volume de 300 cc. avec l'acide acétique à 6p.100 ; enfin à ce mélange on ajoute encore 150 cc. d'acide acétique à 60p.100.

Pour l'essai, on prend 5 cc. de lait, qu'on verse dans un tube à essai : on y ajoute 3 cc. du réactif précédent. Des laits contenant des quantités connues de nitrites sont traités de la même manière. La coloration du lait incriminé est comparée avec les types au bout d'une heure environ.

La réaction à l'acide sulfurique peut aussi être employée comme essai quantitatif ; le procédé est identique à celui donné pour le dosage des nitrates.

H. C.

Dosage des nitrites. — M. V. BUSVOLD (*Chemiker Zeit.*, 1914, p. 28). — L'auteur propose un procédé nouveau pour le dosage des nitrites ; ce procédé consiste à employer le bromate d'argent, qui oxyde le nitrite et qui passe à l'état de bromure d'argent, qu'on recueille et qu'on pèse.

Le mode opératoire consiste à dissoudre 1gr.50 de bromate d'argent dans un mélange de 100 cc. d'eau avec 110 cc. de solution d'acide acétique à 12p.100 ; on chauffe à 80° ; on ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de 1 gr. de nitrite dans

200 cc. d'eau, puis 30 cc. de SO^4H^2 au cinquième, chauffé à 85° ; on recueille dans un creuset de Gooch le bromure d'argent formé; on le lave à l'eau distillée bouillante; on le sèche à 130° , et on le pèse.

D'après l'auteur, on obtient ainsi de meilleurs résultats que par la méthode au permanganate de potassium de Lunge.

Si le nitrite contient du chlore, il faut en tenir compte dans la pesée.

Recherches chimiques et analytiques sur les oxydes supérieurs de plomb. — J. MILBAUER et B. SIVNICKA (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 345). — Voici les conclusions de cette importante étude : la méthode iodométrique de Diehl pour l'analyse des oxydes supérieurs du plomb présente quelques causes d'erreur, que Chwala et Colle ont déjà signalées. L'étude systématique de cette question a cependant permis d'établir un mode opératoire qui donne des résultats satisfaisants. Le facteur qui exerce l'influence la plus gênante est la durée du titrage; plus on titre lentement l'iode mis en liberté, plus les résultats sont faibles. L'élévation de la température est également perturbatrice, tandis que l'augmentation de l'acidité est avantageuse. Parmi les acides dont l'influence a été étudiée, l'acide lactique est le meilleur après l'acide acétique.

C'est l'acétate de sodium qui convient le mieux pour tenir le plomb en solution. Afin d'obtenir des résultats exacts, on conseille d'opérer comme suit : on prépare dans une fiole une solution de 5 gr. d'acétate de sodium, 0 gr. 5 d'iodure de potassium dans 100 cc. d'eau et 5 cc. d'acide acétique cristallisable; on refroidit aussi fortement que possible, et l'on ajoute une quantité pesée d'oxyde de plomb (0 gr. 5 pour le minium, 0 gr. 2 pour le bioxyde), et l'on titre l'iode mis en liberté par une liqueur N/100 d'hyposulfite de sodium en agitant énergiquement.

On a étudié également les variations de titre des solutions d'hyposulfite de sodium et constaté que la cause de la diminution de leur titre provient de la disparition du corps actif : $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ ou plutôt S^2O^3 et de la formation de composés qui ne réagissent pas avec l'iode. Par l'action de CO^2 , il se forme principalement SO^2 , qui, sous l'influence de l'oxygène de l'air, passe à l'état de SO^4H^2 ou de sulfates; il se dépose en même temps du soufre. Les résultats de cette étude de la décomposition de l'hyposulfite de sodium en milieu acide concordent avec ceux de Foussereau (1).

Les solutions N/10 ne perdent que très peu de leur titre pendant la première semaine; elles atteignent ensuite bientôt un état stable; les solutions N/100 perdent constamment leur activité, et il n'est pas rare de constater des diminutions de titre de 50 p. 100; il faut donc les contrôler souvent. E. S.

(1) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1842.

L'acide phosphomolybdique pour déceler les falsifications du safran. — M. A. VERDA (*Journal suisse de pharmacie* du 11 juin 1914). — La crocine, matière colorante du safran, est un glucoside qui a la propriété de donner, avec SO^4H^2 concentré, une coloration bleue intense; cette coloration est passagère et fait place à une coloration pouvant aller du rouge-brun au rouge-violet. Cette réaction rend de grands services parce qu'elle permet de voir si le safran est pur ou s'il est mélangé avec des matières colorantes artificielles ou avec de fortes proportions de substances étrangères. Les matières colorantes artificielles donnent généralement des colorations rouges ou violettes très foncées; les fleurs de carthame et de souci, le santal, le pernambouc, le campêche donnent des colorations brunes.

Si précieux que soit ce réactif, il présente un inconvénient, qui consiste en ce que la coloration bleue ne dure pas plus de quelques minutes avec les safrans les plus purs; il faut donc se hâter si l'on désire faire un examen microchimique; il faut ajouter que l'action de l'acide sulfurique est très violente et qu'elle détruit rapidement les éléments cellulaires.

M. Verda a cherché à remplacer SO^4H^2 concentré par le même acide dilué à 60p.100; dans ce cas, la réaction ne se produit pas.

La coloration bleue que donne SO^4H^2 peut être rendue durable si l'on ajoute à cet acide environ 40p.100 de phosphomolybdate de soude; la coloration bleue ainsi obtenue est moins intense, mais elle dure pendant plusieurs jours. Avec les bois de santal, de campêche, etc., on obtient des colorations rouge-violet ou violet qui permettent de reconnaître les mélanges un peu grossiers de ces substances avec le safran; avec les fleurs de souci, les stigmates de maïs, on obtient des colorations vert sale, et, avec le curcuma, une coloration rouge-violet; le carthame ne réagit pas.

Recherche de l'acide cyanhydrique. — M. H. J. VAN GIFFEN (*Pharmaceutisch Weekblad*, 1913, p. 1043). — Pour rechercher l'acide cyanhydrique, on peut employer le procédé suivant: on ajoute à la solution 2 ou 3 gouttes de perchlorure de fer; on acidifie avec quelques gouttes de SO^4H^2 ajouté avec précaution; on chauffe à l'ébullition; on précipite le fer par l'ammoniaque; on filtre, et l'on évapore le filtratum à siccité; on redissout le résidu dans un peu d'eau, et, après l'avoir refroidi dans un peu de glace, on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. En présence de l'acide cyanhydrique, il se produit une coloration violette, qui, selon la quantité plus ou moins considérable d'acide cyanhydrique, passe plus ou moins rapidement au bleu, au vert ou au jaune. La réaction n'est pas influencée par la présence de l'alcool. A. B.

Dosage de l'iode dans l'extrait concentré pour sirop iodotannique. — M. LORMAND (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'avril 1914). — Pour doser l'iode dans les extraits concentrés en question, il existait deux méthodes générales, dont l'une consiste à détruire la matière organique par la chaleur en présence d'un alcali. M. Lormand a essayé la soude, la baryte et la chaux; la soude est l'alcali qui donne les meilleurs résultats, mais, en opérant sur des prises d'essai contenant 0gr.20 d'iode, M. Lormand n'en a retrouvé que 0gr.152.

Avec les carbonates alcalins, au lieu des alcalis caustiques, on approche plus près du chiffre théorique, mais l'élévation de la température détermine, comme avec les alcalis, une perte d'iode.

La deuxième méthode de dosage de l'iode consiste à détruire la matière organique en présence du nitrate d'argent et à peser l'iodure d'argent formé. Les résultats obtenus par M. Lormand ont été plus satisfaisants en recourant à cette méthode. On prend une quantité d'extrait correspondant à 0gr.20 d'iode; on ajoute 20cc. de solution de nitrate d'argent N/10; on porte au bain-marie, et, au bout de 10 minutes, on ajoute peu à peu 5cc. d' AzO^3H ; tout en laissant au bain-marie, on ajoute de temps en temps 4 ou 5 gouttes d' AzO^3 fumant, et l'on arrête cette alfusion lorsqu'il ne se produit plus d'effervescence. Dans ces conditions, on observe quelquefois la formation d'un composé d'iodure d'argent et de nitrate d'argent; en outre, la solution nitrique contient de l'iodure d'argent dissous; il suffit d'ajouter 100cc. d'eau pour obtenir la précipitation de l'iodure d'argent et la dissociation du composé mixte d'iodure d'argent et de nitrate d'argent. Il ne reste plus qu'à laver par décantation, à sécher et à peser.

Avec un extrait qu'il avait préparé lui même, et en prenant une prise d'essai correspondant à 0gr.20 d'iode, M. Lormand en a retrouvé 0gr.196, ce qui est assez satisfaisant.

L'inconvénient de ce procédé consiste dans l'emploi de l'acide nitrique fumant et dans le dégagement d'une grande quantité de vapeurs nitreuses.

Note sur le café et la chicorée. — M. T. R. HODGSON (*The Analyst*, 1913, p. 454). — Un marchand ayant été cité en justice pour avoir vendu un mélange de café et de chicorée ne présentant ni la nature, ni la qualité demandées, le bulletin d'analyse indiquait que l'échantillon « *contenait 10,1 p. 100 d'humidité* » et, comme conclusion, il était dit qu'il y avait un excédent de 4,1 p. 100 d'humidité, un échantillon bien grillé ne devant pas contenir plus de 6 p. 100 d'eau.

L'auteur, en vue de déterminer le pourcentage habituel d'humidité dans cette marchandise, a analysé des échantillons de diverses provenances.

Il y a trouvé des teneurs en humidité variant de 2 à 6,3 p. 100 pour le café pur, de 2,6 à 11 p. 100 pour les mélanges de café et de chicorée et de 10,8 à 11,3 p. 100 pour la chicorée.

Etant donné ces grands écarts d'humidité, l'auteur a pris des échantillons de chicorée pure, de café pur, et un mélange de café et de chicorée; il a placé ces échantillons dans un tiroir comme cela se fait chez les détaillants, de façon à déterminer s'il y aurait absorption d'humidité.

Chicorée pure.

	Humidité p. 100
Echantillon original.	11,3
Au bout de 3 jours dans le tiroir. .	14,4
— 7 — —	15,7
— 14 — —	15,9
— 21 — —	15,9

Café pur.

Echantillon original.	2,0
Au bout de 3 jours dans le tiroir. .	7,8
— 7 — —	9,5
— 14 — —	9,7
— 21 — —	9,7

Mélange de café 66 p. 100 et chicorée 34 p. 100.

Echantillon original.	3,5
Au bout de 3 jours dans le tiroir. .	9,7
— 7 — —	11,2
— 14 — —	11,3
— 21 — —	11,5

Ces essais prouvent que le café et la chicorée absorbent l'humidité assez rapidement et qu'on ne peut pas admettre la proportion de 6 p. 100 légalement proposée en Angleterre.

H. C.

Recherche et dosage de l'acide benzoïque dans le lait et la crème. — M. E. HINKS (*The Analyst*, 1913, p. 555).

— Les méthodes habituellement recommandées pour la recherche ou le dosage de l'acide benzoïque dans les produits de la laiterie exigent une assez grande quantité de substance; l'auteur recommande une nouvelle méthode, qui, quoique n'exigeant que peu de substance, est toute aussi exacte que les précédentes.

Recherche qualitative. — 25 cc. de lait ou 10 à 20 gr. de crème sont traités à chaud par un volume égal d'HCl, comme dans la méthode de Werner-Schmidt pour le dosage de la matière grasse, jusqu'à ce que le précipité obtenu soit complètement dissous. Le mélange refroidi est agité avec 25 cc. d'un liquide composé de

volumes égaux d'éther ordinaire et d'éther de pétrole. La solution étherée est séparée; on ajoute 1 goutte d'ammoniaque, puis 5 cc. d'eau. Le mélange est agité; la couche aqueuse est séparée, chauffée pendant quelques minutes au bain-marie pour expulser l'excès d'ammoniaque et essayée ensuite au chlorure ferrique pour rechercher l'acide benzoïque à la manière usuelle.

Dosage. — A 25 ou 50 cc. de lait, ou à 10 ou 20 gr. de crème, on ajoute un volume égal d'HCl, et l'on chauffe comme il a été dit plus haut, mais, pour éviter par ébullition toute perte d'acide benzoïque, on surmonte le vase à réaction d'un réfrigérant ascendant. Le mélange refroidi est extrait avec 20 cc. de liquide étheré; on répète l'opération trois fois; les différentes portions d'éther sont recueillies et mélangées; on les rend alcalines avec AzH_3 en solution; on ajoute 10 cc. d'eau, puis on agite vigoureusement le mélange. La couche aqueuse, après séparation, est acidifiée à l'aide d'HCl et extraite trois fois avec le mélange étheré comme plus haut. Les couches successives étherées sont séparées et mélangées, puis soumises à l'évaporation spontanée; le résidu est séché dans un dessiccateur jusqu'à poids constant (24 heures sont suffisantes). On chauffe ensuite à 100° pendant une heure ou deux, et la perte de poids obtenue dans cette dernière condition donne la proportion d'acide benzoïque existant. Si l'on traite dans les conditions qui viennent d'être indiquées, soit un lait ou une crème ne contenant pas d'acide benzoïque, le résidu desséché à froid ne pèse que quelques milligr., et, en chauffant celui-ci à 100°, il ne change de poids que d'une fraction de milligr.

L'acide borique est sans influence sur le dosage. L'acide salicylique, qui possède beaucoup d'analogie avec l'acide benzoïque, est entraîné avec ce dernier acide, mais comme il possède une réaction très caractéristique avec les sels de fer, il est facile de déterminer sa présence. L'auteur a reconnu cependant que cet acide exige un très grand nombre de traitements par le réactif étheré pour qu'on soit assuré de son extraction complète.

Cette méthode a été appliquée à la recherche de l'acide benzoïque dans le beurre : deux essais seulement ont été faits par l'auteur, l'un en opérant comme avec la crème, l'autre en traitant le beurre par une solution chaude de bicarbonate de soude et en traitant ensuite celle-ci par HCl; les résultats obtenus paraissent très satisfaisants.

H. C.

Dosage de l'alcali libre dans les savons. — MM. E. BOSSHARD et W. HUGGENBERG (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 11). — Solutions nécessaires : solution d'HCl N/10 pour titrer la lessive alcoolique de soude N/10 ;

Lessive alcoolique de soude environ N/10 pour titrer et contrôler la solution d'acide stéarique N/40 ;

Solution d'acide stéarique N/40 ; dissoudre environ 7gr.1 d'acide stéarique dans 1 litre d'alcool absolu, filtrer, titrer, conserver dans un flacon bien bouché, de préférence relié directement avec la burette ;

Solution de chlorure de baryum ; 100 gr. de ce sel dissous dans un litre d'eau ; filtrer et vérifier la neutralité ;

α -naphtolphtaléine ; indicateur d'après Sørensen (1) ; 0gr.1 dissous dans 150 cc. d'alcool et 100 cc. d'eau ; pour 10 cc. de liquide, il faut ajouter au moins 12 gouttes de solution d'indicateur ;

Solution de phénolphtaléine à 1p.100 dans l'alcool à 96° ;

Dissolvant : alcool à 50° environ, neutralisé.

Mode opératoire. — 1° Contrôle de la solution alcoolique de soude par la liqueur d'HCl ;

2° Contrôle de la solution d'acide stéarique par la solution de soude ;

3° 5 gr. de savon, exactement pesés, sont dissous au bain-marie dans 100 cc. d'alcool à 50° neutralisé, dans un Erlenmeyer de 250 cc., surmonté d'un tube de verre comme réfrigérant ;

4° La solution est rapidement refroidie, et le savon est précipité par 15 à 20 cc. de solution de BaCl² ;

5° Après addition de 2 à 5 cc. de solution de naphtolphtaléine, on titre avec l'acide stéarique N/40.

On recommande d'utiliser, jusqu'à ce que l'œil soit bien exercé aux changements de nuances, un point de comparaison, par exemple un savon de baryte préparé de la même manière dans l'alcool à 50° et additionné d'un excès d'acide stéarique, savon qui est par conséquent coloré en rose par la naphtolphtaléine.

Si l'on veut en outre doser le carbonate existant, on dissout une seconde prise de 5 gr. de savon dans 100 cc. d'alcool à 50°, et l'on titre à froid, sans précipiter par le chlorure de baryum, avec la même liqueur d'acide stéarique en présence de la phénolphtaléine ou de l' α -naphtolphtaléine comme indicateur.

Si la solution de savon additionnée d'indicateur ne se colore pas, même après une ébullition prolongée, c'est une preuve qu'il s'y trouve des acides gras libres ; il est facile de titrer ceux-ci par une lessive alcoolique de soude N/10.

Si l'on observe exactement le mode opératoire décrit, la méthode donne une approximation de 0,01 p.100 de NaOH ou KOH pour les savons en contenant moins de 0,1 p.100 ; de 0,025 p.100 pour les savons à moins de 0,2 p.100 ; de 0,04 p.100 pour les produits de 0,2 à 0,4 p.100. E. S.

(1) *Chem. Zentralblatt*, 1910, p. 1.745 ; livré par Ch. Schuchardt, Gœrlitz, cet indicateur est à peu près incolore avec les liquides nettement acides ; il devient rougeâtre avec une acidité faible ; verdâtre avec une faible alcalinité et bleu avec une forte alcalinité.

Dosage de l'alcali libre dans les savons. — P. HEERMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 135). — L'auteur attire l'attention sur la difficulté d'avoir, au point de vue du dosage de l'alcali libre, un échantillon moyen dans un bloc de savon. Cet alcali n'est pas intimement incorporé à la masse ; il reste absolument libre et se trouve localisé dans les failles et les veines. Pour comparer utilement deux méthodes, il est donc indispensable d'opérer sur une même solution de savon et non sur des prises d'essai différentes ; on doit attribuer à ce dernier mode d'opérer les différences constatées par E. Bosshard et Huggenberg entre leur méthode et celle de Heermann (1) au chlorure de baryum.

La précision du procédé au chlorure de baryum est largement suffisante, surtout si l'on considère qu'il a été indiqué spécialement pour le dosage de faibles quantités de soude caustique et carbonatée dans les savons. Dans tous les cas, il reste un procédé d'une application plus commode, dans la technique journalière des usines, que celui de Bosshard et Huggenberg.

E. S.

Hydrate d'alumine employé comme précipitant des protéines pour le dosage du lactose dans le lait. — MM. W. H. WELKER et H. L. MARSH (*Jour. of amer. chem. Society*, 1913, p. 823). — Une pâte claire d'alumine hydratée gélatineuse peut être employée pour précipiter les colloïdes de leur solution, et, en particulier, pour séparer les protéines du lait pour le dosage du lactose dans ce dernier. Un poids connu de lait est traité directement par l'alumine hydratée ; on agite ; on dilue à un volume défini, puis on filtre ; le lactose peut être alors dosé dans le filtratum par la liqueur de Fehling.

Un excès d'alumine hydratée n'affecte pas les résultats, et la filtration est plus rapide que si l'on précipite les protéines par les autres réactifs employés jusqu'à ce jour.

H. C.

Emploi de l'acide pterique pour titrer les H-queurs (2). — OTTO PFEIFFER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 383). — L'auteur reproche au procédé iodométrique recommandé par Sander (1) d'exiger une suite de titrages avant de fixer la valeur de la liqueur alcalimétrique ou acidimétrique et de multiplier ainsi l'influence des erreurs pouvant provenir des lectures et des mesurages. Il confirme que le titrage direct, avec le méthylorange comme indicateur, ne peut être recom-

(1) *Chem. Zeit.*, 1904, n° 5.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 232.

mandé ; par contre, on peut obtenir des résultats très satisfaisants avec le diméthylamidoazobenzol. On fait couler la liqueur alcaline dans la solution d'acide picrique, et l'on observe, à la fin du titrage, la goutte qui tombe dans le liquide et non le virage de l'ensemble.

Tant qu'une trace d'acide picrique reste à saturer, la goutte de lessive produit un éclaircissement local qu'il est très facile d'observer sur un fond blanc, et même à la lumière du gaz.

La saturation peut être arrêtée à une goutte près, même avec la liqueur N/50 et N/100. La netteté est supérieure à celle des tirages iodométriques et surtout des titrages en retour par l'hyposulfite de sodium.

L'auteur confirme les appréciations de Sander sur la valeur de l'acide picrique comme substance type pour titrer les liqueurs.

E. S.

Nouveau procédé de dosage de l'extrait dans le vin. — M. N. NJEGOVAN (*Zeitschr. f. analytische Chemie*, 1914, p. 160). — Pour doser l'extrait dans les vins secs, l'auteur procède de la façon suivante : on met 5 gr. de sulfate de sodium dans une capsule de 60 millim. de diamètre et 30 millim. de hauteur, et l'on pèse le tout ; on ajoute 5 cc. de vin à 15°, et l'on place la capsule sous la cloche à vide, dans laquelle se trouvent, pour chaque 5 cc. de vin, 45 cc. de SO_2H^2 concentré ; au bout de deux heures environ, le tout se prend en masse ; on fait le vide à l'aide de la trompe à eau ; au bout de 12 à 14 heures, on laisse entrer avec précaution un courant d'air sec dans la cloche ; on couvre la capsule avec son couvercle, et l'on pèse. En multipliant par 20 l'augmentation de poids, on obtient la teneur de 100 gr. de vin en matière extractive.

A. B.

Dosage volumétrique du calcium et du magnésium dans la même solution. — M. P. J. FOX (*Zeits. für angewandte Chemie*, 1914, p. 330, d'après *J. Ind. Eng. Chem.*, 1913, p. 910). — On précipite d'abord le calcium à l'état d'oxalate, et, dans la même solution, sans filtrer, le magnésium à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Après filtration et lavage, les deux précipités sont redissous dans l'acide ; dans la solution obtenue, le calcium est titré au moyen du permanganate, et, après addition d'iodure de potassium, on titre l'arséniate ammoniaco-magnésien par l'hyposulfite de soude.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques pour 1911, par C. POULENC, docteur ès sciences, 1 vol. in-8 de 363 pages, avec 213 figures. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 49, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 fr. — M. Poulenc a conservé dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les *appareils de physique* qui s'appliquent à la chimie. Parmi ceux-ci, nous signalerons le stéréopyromètre de MM. J. et W. George, qui est appelé, en raison de sa simplicité, à rendre de grands services pour la détermination rapide des hautes températures employées dans l'industrie, sans oublier toutefois de mentionner le pyromètre optique, système Verhey, destiné aux mêmes usages.

C'est dans ce chapitre que se trouve décrit l'ingénieux dispositif de M. Pierre Goby pour la *microradiographie*.

Les rayons Röntgen, dont l'application est entrée dans l'usage courant de la médecine et de la chirurgie, viennent encore d'augmenter leur champ d'action. M. P. Goby vient d'appliquer la radiographie aux objets microscopiques, créant ainsi une science nouvelle, la *microradiographie*. L'application en est tout indiquée dans les sciences naturelles et biologiques et donne de nouveaux moyens d'investigation qui permettront l'étude de nombreux phénomènes spéciaux à ces deux sciences.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de *manipulation chimique* proprement dits. On y trouve décrits de nombreux appareils de chauffage, parmi lesquels nous signalerons des fours d'essais avec chauffage au gaz et à soufflerie, appelés à rendre de très grands services à l'industrie céramique.

Parmi les appareils s'appliquant à la distillation, on trouve mentionnés les nouveaux alambics et le condenseur à double surface de M. Morris.

Dans le chapitre des *appareils d'électricité*, sont décrits deux nouveaux petits fours électriques à arc.

Les nouveaux wattmètres à shunts et les électro-dynamomètres universels de précision Carpentier sont décrits avec détails, ainsi que les dispositifs du Dr Szilard destinés à rendre plus pratiques les mesures de radioactivité.

Signalons encore la pile-lumière Heinz, qui permet l'éclairage électrique dans les endroits où il n'existe pas de distribution d'électricité, sous une forme pratique et peu dispendieuse.

Parmi les *appareils s'appliquant à l'analyse* sont décrits, outre quelques nouveaux appareils s'appliquant à l'analyse en général, un inflammateur à oxygène et flamme pour l'étude de l'inflammabilité des poussières, puis divers uréomètres et un appareil pour le dosage de l'acide lactique dans les divers liquides de l'organisme.

Comme *appareils intéressant la bactériologie*, se trouvent décrits quelques appareils pour la stérilisation des eaux destinées à l'alimentation ou aux usages médicaux par l'intermédiaire des rayons ultraviolets.

Der Nachweis organischer Verbindungen (L'analyse qualitative des combinaisons organiques), par le Dr L. ROSENTHALER, professeur à l'Université de Berne. Un vol. de 1070 pages, formant les tomes XIX et XX de « *L'Analyse chimique* », série d'ouvrages spéciaux sur l'analyse chimique, chimico-technique et physico-chimique, publiée par le Dr B. M. MARGOSCHES, professeur à la Haute Ecole technique allemande de Brünn. (Ferdinand Enke, éditeur, à Stuttgart). Prix broché : 34 marks. — Le but de l'auteur a été de traiter, *au point de vue analytique*, les combinaisons organiques que le praticien peut avoir à identifier.

Le chimiste qui a un problème de ce genre à résoudre peut bien trouver dans la littérature existante la description des propriétés des composés organiques, mais il y trouvera rarement l'indication précise des *réactions caractéristiques* qui seules l'intéressent. L'ouvrage du Dr L. Rosenthaler lui fournira, à ce point de vue, des renseignements à la fois concis et précis, qui abrègeront ses recherches. L'auteur a très heureusement conçu son livre ; il a su éviter l'écueil des répétitions, et il pose en principe que son lecteur connaît les méthodes de travail de la chimie analytique ; il n'hésite pas à renvoyer à des ouvrages qu'il prend la peine de désigner pour que l'étudiant s'initie à certaines manipulations particulières, pour la micro-chimie par exemple. Le terrain ainsi déblayé, le Dr Rosenthaler indique rapidement, mais suffisamment, dans quel ordre les investigations préliminaires doivent être entreprises. Il entre ensuite dans la description des propriétés des corps organiques classés d'après leur constitution ; nous ne donnerons pas ici l'énumération des chapitres ; elle serait fastidieuse d'après ce que nous venons d'indiquer. L'importance de l'ouvrage (1070 pages) suffit à donner une idée de la façon très complète dont l'auteur a traité ce vaste sujet ; comme nous l'avons dit plus haut, on trouve, à chaque corps étudié, la description des seules réactions qui intéressent l'analyste. Cette partie de l'ouvrage est suivie de notes additionnelles, annoncées dans le texte ; d'une liste des réactifs nécessaires, avec la façon de les préparer ; de tables des points de fusion et d'ébullition des corps classés dans le même ordre que pour les réactions ; d'une table alphabétique des composés organiques, avec l'indication de leur formule, de leur poids moléculaire, de leur composition centésimale et de la page où leurs propriétés sont exposées ; enfin d'une table des auteurs.

Comme on le voit, l'auteur a rempli son programme d'une façon magistrale : nous avons rarement lu un livre dont l'auteur ait tenu aussi rigoureusement à ne pas déborder, même momentanément, du sujet qu'il s'est fixé. Les étudiants et les praticiens peuvent donc de confiance le prendre comme guide, et ils n'auront qu'à s'en féliciter.

E. S.

Annuaire des industries chimiques. — Nous apprenons la prochaine publication, sous ce titre, d'un *Annuaire d'adresses du personnel technique des Industries chimiques et industries annexes*. Les adresses de ce personnel sont actuellement dispersées dans les annuaires des très nombreuses Ecoles qui le fournissent à ces

industries (Ecoles centrale, polytechnique, des mines, industrielle du Nord, Ecole centrale Lyonnaise, Instituts et Ecoles de chimie de Bordeaux, de Lille, de Lyon, de Nancy, de Paris, Ecole de physique et de chimie, etc. Il est d'autant plus difficile de se procurer ces annuaires au complet qu'ils ne sont en général pas mis en vente. Il résulte de ces circonstances que les ingénieurs et chimistes sortis d'Ecoles différentes s'ignorent très souvent, bien que travaillant dans des industries très voisines. De même les industriels sont très souvent embarrassés lorsqu'ils ont besoin d'un technicien capable et spécialisé dans une branche déterminée.

L'*Annuaire des Industries chimiques* se propose de remédier à cet état de choses et de faciliter les relations entre chimistes et industriels. On y trouvera une liste de près de 3 000 adresses professionnelles (adresses, promotion, occupations antérieures et actuelles), classées par ordre alphabétique, par spécialité et par départements.

De plus, l'*Annuaire des Industries chimiques* contiendra une notice sur les principales Sociétés de produits chimiques, indiquant, pour chacune d'elles, l'importance du capital, le nombre d'usines et leur emplacement, les principales fabrications, les noms des administrateurs et directeurs, etc., tous renseignements que le chimiste ou l'ingénieur à la recherche d'une situation a le plus grand intérêt à connaître.

Ajoutons que les inscriptions dans l'*Annuaire* sont entièrement gratuites et que tous les renseignements nécessaires à cet effet (nom et adresse, Ecole, promotion, titres et distinctions, occupations antérieures et actuelles, spécialités) doivent être adressés à M. Em. Campagne, ingénieur-chimiste, à Maule (Seine-et-Oise), promoteur de l'annuaire.

Nous engageons vivement ceux de nos abonnés et lecteurs qui sont intéressés à figurer dans l'annuaire en question à faire parvenir sans retard les renseignements nécessaires à M. Campagne à l'adresse ci-dessus.

L'*Annuaire des Industries chimiques* est dès maintenant mis en souscription, et les souscripteurs ont l'avantage de pouvoir l'acquérir au prix de 5 francs, inférieur au prix de vente en librairie après publication.

(Pour tous renseignements complémentaires, écrire à l'adresse ci-dessus).

Guide pratique de l'urologiste, par L. Poudra, pharmacien principal de la Marine. (Le François, libraire, 9, rue Casimir-Delavigne, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Peu de maladies se traitent aujourd'hui sans analyse d'urine, car, dans celles dont les symptômes sont mal définis, l'analyse de l'urine permet souvent d'établir un diagnostic. On pourrait presque dire que c'est la pierre de touche de la plus grande partie de la souffrance physique.

Elle est aussi nécessaire chez le vieillard et chez l'adulte que chez l'enfant.

L'analyse des urines doit toujours être faite avec le plus grand soin, car si, dans ces conditions, elle est précieuse pour le traitement de la

maladie, dans le cas contraire elle peut égarer le médecin et amener de graves conséquences.

Il est souvent difficile de rechercher et de trouver les documents nécessaires pour arriver à déterminer et doser exactement les substances renfermées dans l'urine. Dans l'ouvrage que nous présente M. Poudra, tous ces documents se trouvent réunis, aussi bien dans les cas de maladies que dans ceux où il y a empoisonnement.

L'ouvrage de M. Poudra est divisé en trois parties : la première est consacrée aux éléments normaux de l'urine ; la deuxième aux éléments pathologiques ; dans la troisième partie, l'auteur traite de la recherche des médicaments et des substances toxiques dans l'urine.

Les anomalies de l'urine ; leur recherche simplifiée et leur signification, par A. ESCAIGH. (VIGOT, frères, éditeurs, 23, rue de l'École de Médecine, Paris). Prix : 3 fr. — Cet ouvrage est caractérisé par l'extrême simplicité des recherches qualitatives qui y sont indiquées. Il n'est pas nécessaire d'être un professionnel de la chimie pour les pratiquer, et le matériel de laboratoire est réduit à sa plus simple expression

La première partie contient des indications fort utiles sur la conservation des urines à analyser. Les caractères morphologiques, trop souvent négligés, sont parfaitement étudiés et résumés dans des tableaux contenant de nombreux renseignements inédits.

Un chapitre consacré à la composition des urines normales donne une idée très précise de l'harmonie qui doit exister entre les éléments si aucune cause pathologique ne vient la troubler. L'auteur insiste sur les relations numériques qui lient le taux des composants à la densité. Celle-ci étant connue dans une urine donnée, il met en vue les anomalies relatives affectant l'élimination de l'un des éléments dosés.

Ainsi le médecin peut-il se dire que l'acide urique, les phosphates, les chlorures, par exemple, sont en hausse ou en baisse, suivant que la densité est inférieure ou supérieure à celle de l'urine normale.

De même, une division de l'extrait en dosé organique, dosé minéral et indosé, suivie d'un tableau des chiffres à prévoir en fonction du *poids spécifique*, permettra aux profanes de bien lire une analyse réduite à quelques déterminations suffisantes, mais nécessaires, et de comprendre si l'urine étudiée est quantitativement en équilibre.

L'auteur indique ensuite les quelques recherches capables de renseigner immédiatement, et sur la présence insolite des éléments anormaux, et aussi sur l'excès probable de quelques composants normaux. De là, une précieuse orientation si des déterminations ultérieures plus complètes sont jugées nécessaires.

Le dosage des éléments normaux est rendu particulièrement pratique par le fait que l'auteur indique le moyen de prévoir en cc. les quantités de réactifs à employer avec une urine normale. Bien des hésitations et des tâtonnements seront ainsi évités à l'opérateur peu entraîné, que des exercices et de nombreux exemples viendront ainsi aider.

L'étude de l'élimination des composants normaux au point de

vue physiologique rendra certainement de grands services aux médecins, d'autant plus que des tableaux d'une évidente utilité résument, élément par élément, les anomalies pathologiques de cette élimination.

En outre, la recherche, le dosage des éléments anormaux sont mis à la portée de tous. Fidèle à sa méthode, l'auteur a encore ici fort heureusement mis en vue les diverses significations de leur présence.

Une étude des calculs urinaires, des rapports urologiques de l'urologie infantile augmente le caractère éminemment utile de l'ouvrage.

Enfin, et c'est peut-être là la principale innovation, toutes les maladies s'accompagnant d'urines tant soit peu particulières ont fait l'objet d'un chapitre dont les médecins apprécieront d'autant plus les avantages qu'un index alphabétique leur permettra de lever très vite leurs hésitations en matière de diagnostic.

En résumé, sous un faible volume, cet ouvrage contient tout ce qui a trait à la chimie, à la physiologie et à la pathologie urinaire.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

CHIMISTE licencié ès sciences, ayant déjà travaillé dans laboratoire d'analyses, cherche emploi dans industrie ou laboratoire. Ecrire à M. DUMOND, 34, rue de l'Hôpital, Avignon.

Le Gérant : C. CRINON.

AVIS

La guerre dans laquelle sont engagées la plupart des grandes puissances européennes a déterminé une stagnation des affaires presque complète et presque générale ; d'autre part, le transport des correspondances et des journaux a présenté pendant longtemps de grandes difficultés ; une grande partie des journaux étrangers ne nous parviennent pas ; en France, la publication de plusieurs organes scientifiques périodiques a été suspendue ; enfin l'état des esprits se porte tout naturellement vers les événements militaires qui se succèdent et qui font oublier momentanément les attrait de la science. Si nous ajoutons que le personnel des imprimeries est en partie mobilisé, on comprendra que nous ayons résolu de ne pas faire paraître notre recueil pendant les mois de septembre, octobre et novembre. Nous publions le numéro de décembre qui clôture l'année 1914. Espérons qu'en 1915 nous pourrons reprendre notre vie normale.

Nous terminons cet avis en priant nos lecteurs de noter que les bureaux des Annales sont transférés de la rue Turenne, 45, au boulevard Richard Lenoir, n° 20.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle modification de la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote dans les substances organiques,

Par MM. MAX WUNDER et Octavien LASCAR (1)

Sur le conseil de M. le professeur Duparc, nous avons entrepris une étude critique de la méthode Kjeldahl et de quelques-unes des nombreuses modifications qui y ont été apportées. Les résultats obtenus par ces méthodes feront l'objet d'une communication ultérieure.

Au cours de ce travail, nous avons eu l'occasion de faire des observations assez intéressantes, qui nous ont permis d'établir une nouvelle méthode, qui ne ressemble au procédé Kjeldahl que par l'emploi de l'acide sulfurique pour la destruction de la matière organique et par le déplacement de l'ammoniaque for-

(1) Travail exécuté dans l'Institut de M. le prof. L. Duparc, à l'Université de Genève.

mée à l'aide d'un alcali en excès. Sans insister pour le moment sur l'explication théorique de notre méthode, ni sur la voie que nous avons suivie pour l'établir, nous nous bornerons à en décrire la marche et à indiquer quelques-uns des résultats obtenus.

La substance préalablement desséchée, s'il est nécessaire, est pesée jusqu'à poids constant ; pour les corps contenant moins de 5 p. 100 d'azote, on en prend au minimum 0 gr. 60 ; pour ceux dont la teneur en azote est comprise entre 5 à 10 p. 100, on en prend de 0 gr. 25 à 0 gr. 60 ; pour une teneur plus élevée, 0 gr. 10 à 0 gr. 25 suffisent. La substance est pesée dans un petit godet cylindrique, en verre, d'environ 10 millimètres de diamètre et de 15 millimètres de hauteur, dont le poids ne doit pas dépasser 1 gr 50, afin que le matras ne puisse être cassé pendant la destruction. (Pour les substances volatiles, on pourrait remplacer le godet par une ampoule en verre mince, destinée à être cassée après son introduction dans le matras)

Dans un matras en verre d'émeraude de 300 cc. de capacité, on introduit 3 gr. d'acide oxalique cristallisé, 2 gr. d'oxalate de sodium et 0 gr. 50 de pentoxyde de vanadium V_2O_5 pulvérisé. Ce dernier doit être très bien calciné, car les produits du commerce contiennent presque toujours une quantité notable d'ammonium qui fausserait les résultats obtenus. On introduit la substance avec le godet, et l'on verse ensuite un mélange de 5 cc. d'acide phosphorique sirupeux ($D = 1,71$) avec 25 cc. de SO_3H^2 concentré. Afin d'éviter un échauffement trop rapide du mélange, on refroidit sous un robinet d'eau, si c'est nécessaire ; dans le cas où l'on n'observerait pas cette précaution, on risquerait d'obtenir des résultats trop faibles. On chauffe progressivement, en agitant fréquemment, jusqu'à destruction complète de la substance organique. Souvent la liqueur devient verte au début, ce qui ne démontre nullement la fin de la réaction ; il faut, au contraire, que la couleur passe par le noir, le brun, le rouge-brun, le brun-verdâtre et finalement le vert-jaune. On laisse refroidir ; on ajoute avec précaution, en refroidissant sous le robinet, 100 à 150 cc. d'eau distillée, et l'on jette 2 ou 3 morceaux de fil de fer d'une longueur totale d'environ 70 millimètres et d'un poids de 0 gr. 50 à 0 gr. 75 ; on chauffe doucement pendant 30 minutes environ ; on transvase ensuite dans un ballon de 1250 cc. de capacité, en lavant soigneusement le matras à l'eau distillée, et l'on monte l'appareil à distiller, qui se compose d'un entonnoir à robinet contenant une solution concentrée de soude caustique et d'un réfrigérant de Kjeldahl à 2 boules ; le distillatum est reçu dans

un excès d'acide sulfurique N/5, qui se trouve dans un Erlenmeyer-Frèsenius ; on laisse couler par l'entonnoir un excès de soude caustique, et l'on distille pendant 2 heures environ en maintenant une douce ébullition. Si, au courant de la distillation, il se produit des secousses violentes, on ajoute 100cc. d'eau distillée par l'entonnoir à robinet, et l'on continue l'ébullition ; après avoir laissé refroidir le distillatum, on y ajoute 3 gouttes d'une solution de méthylorange au millième, et l'on titre l'excès d'acide à l'aide d'une solution titrée de soude caustique.

Si l'on a affaire à une substance dans laquelle l'azote peut être lié à l'oxygène, il faut ajouter 2 ou 3gr. d'oxalate ou de formiate de sodium, et l'on met dès le commencement, c'est-à-dire, pendant la destruction, deux ou trois morceaux de fil de fer (0gr.75) et, après la destruction, encore 0gr.50. La quantité d'acide sulfurique peut être également augmentée jusqu'à 40cc. C'est surtout dans ce cas que, au début, la destruction doit se faire très lentement.

Nous donnons ici un certain nombre de résultats obtenus avec des substances dans lesquelles l'azote est lié de différentes façons et pour lesquelles la méthode Kjeldahl donne des résultats inexacts.

Morphine : Trouvé : 4,51, 4,58, 4,60, 4,70 p. 100. Calculé : 4,61 p. 100.

Strychnine : Trouvé : 8,23, 8,26 p. 100. Calculé : 8,37 p. 100.

Hydrate de quinine : Trouvé : 7,05, 7,10 p. 100. Calculé : 7,43 p. 100.

Isatine : Trouvé : 9,49, 9,41 p. 100. Calculé : 9,53 p. 100.

Indol : Trouvé : 11,75, 11,96 p. 100. Calculé : 11,95 p. 100.

Nitroso- β -naphtol : Trouvé : 8,12, 8,09, 8,22 p. 100. Calculé : 8,09 p. 100.

Nitrosodiméthylaniline (para) : Trouvé : 18,63 p. 100. Calculé : 18,67 p. 100.

Antipyrine : Trouvé : 13,57, 13,69 p. 100. Calculé : 14,89, 13,78 p. 100.

L'antipyrine a été analysée également par une série d'autres méthodes, qui toutes ont donné des résultats encore plus bas. Nous indiquons ici deux résultats théoriques. Le second est calculé pour le poids moléculaire de la formule proposée par M. Michaelis, qui contient un atome d'oxygène en plus.

Les substances suivantes ont été préparées par M. le Dr A. Kaufmann et ses élèves à l'Université de Genève, qui les ont gracieusement mises à notre disposition.

Chlorhydrate de p-méthoxy- ω -aminoacétophénone (A. Kauf-

mann et A. Suter): Trouvé: 7,05, 7,06 p. 100. Calculé: 6,95 p. 100.

Indol (poids moléculaire : 215,02) (formule inédite) (A. Kaufmann et A. Suter) Trouvé : 6,56 p. 100. Calculé : 6,52 p. 100.

Indol-oxyme (poids moléculaire : 558,13) (formule inédite) (A. Kaufmann et A. Suter). Trouvé : 10,03, 10,05 p. 100. Calculé : 10,05 p. 100.

Iodéylate de quinine-aldéhyde-oxyme (A. Kaufmann et Müller). Trouvé : 6,98 p. 100. Calculé : 7,25 p. 100.

Picrate de 6-7 diméthoxy-4-méthyl 3-4 dihydro-iso-quinoléine (A. Kaufmann et Müller). Trouvé : 12,84 p. 100. Calculé : 12,90 p. 100.

Les résultats théoriques nous ont été donnés par MM. Kaufmann et Müller après que nous leur avons donné nos résultats. Les substances nous étaient absolument inconnues.

D'après les chiffres qui précèdent, on voit que notre méthode paraît être applicable avec succès pour toutes les combinaisons organiques, et nous espérons qu'elle pourra rendre quelques services aux analystes. Genève. Juillet 1914.

Quelques analyses de guanos d'extraction récente (Guanos des Iles Chinchas),

Par M. A. HUTIN.

	I	II	III	IV	V	VI
Cl	6,50	6,08	7,21	7,14	0,15	0,20
SO ⁴ H ⁺	5,65	5,25	5,18	5,27	3,51	3,42
P ² O ⁵	7,90	8,11	7,73	6,91	8,79	9,02
CaO (des carbonates)	0,30	0,22	0,17	0,19	2,53	3,20
CaO (des phosphates)	8,99	8,86	9,55	9,17	10,50	10,10
CO ²	0,15	0,18	0,13	0,16	2,10	2,00
Az	2,98	3,02	3,19	2,94	9,27	9,30
MgO	4,20	4,40	4,04	3,32	0,90	0,80
Fe ² O ³	4,90	4,80	4,40	6,32	0,70	0,60
K ² O	4,08	3,50	3,93	2,47	3,02	3,52
Al ² O ³	0,19	0,19	0,18	0,16	0,16	0,25
Perte au feu (organique)	14,20	14,26	16,08	16,30	56,08	55,50
H ² O	4,25	5,00	4,50	3,50	4,50	4,10
Résidu insoluble	40,00	40,60	40,10	40,55	3,02	3,80
	<u>104,29</u>	<u>104,47</u>	<u>106,39</u>	<u>104,39</u>	<u>105,23</u>	<u>105,81</u>

Le total, assez éloigné de 100, provient de ce que le guano est un corps complexe et que rien ne prouve que les éléments y soient disposés comme nous l'indiquons.

Les quatre premiers échantillons sont des guanos lavés par l'action de l'eau de mer (phosphoguanos); les deux derniers sont des guanos riches.

Ce qu'il faut remarquer c'est le dosage du chlore dans les guanos. Nous pouvons affirmer, sans crainte d'être contredit, que le chlore abonde toujours dans les guanos pauvres. Voici des chiffres probants :

Guanos pauvres (3p.100 d'azote et moins)
Guanos riches (10p.100 d'azote et plus)
Les pauvres contiennent par exemple 9,70p.100 de Cl.
Les riches » » 3,46p.100 de Cl.
(Moyenne de 40 à 50 essais sur chacun d'eux).

Il s'ensuit que, grâce à l'hygroscopicité de NaCl et KCl contenus dans les guanos, les guanos pauvres tombent très vite en déliquescence, rongent les sacs, attirent l'humidité, rendent possibles les pertes en azote (1).

Nous ajoutons que la Compagnie fermière des Guanos du Pérou possède une façon bizarre, et qui mérite d'être signalée, de facturer aux *haciendaderos* les matières fertilisantes :

Ni P²O⁵, ni K²O ne sont taxés; on compte seulement l'azote et encore voici comment : Suivant la volonté de la Compagnie, les *haciendaderos* sont forcés d'accepter un bateau chargé de guano, soit à 10p.100, soit à 3p.100 d'azote. **Le prix à payer est le même par tonne, que le guano soit riche ou pauvre.**

Expliquons ceci :

Si l'*haciendadero* a la chance de recevoir du guano à 10p.100, le kilogr. d'azote lui revient à 0 sole 25 = 0 fr. 62. Si, au contraire, il reçoit du guano à 3p.100 d'azote, le kilogr. d'azote lui coûte 3 fois plus = 3 × 0 sole 25 = 0 sole 75, soit 1 fr. 82 le kilogr. Ce n'est pas scientifique, mais c'est ainsi.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Le fluor dans les eaux minérales. — MM. ARMAND GAUTIER et CLAUSMANN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 8 juin 1914). — MM. A. Gautier et Clausmann ont

(1) Le bicarbonate d'ammoniaque contenu dans les guanos (riches surtout) s'évapore plus rapidement lorsque la température s'élève et lorsque la teneur en NaCl augmente; or les gisements de guanos sont d'autant plus riches en azote que l'eau de mer n'est pas susceptible de les atteindre. Si les vagues très élevées les atteignent, il y a dissolution des produits azotés évaporation de CO²AzH⁴ et enrichissement en phosphate de chaux; d'où, phosphoguanos ou guanos pauvres.

dosé le fluor dans un assez grand nombre d'eaux minérales par le procédé très sensible qu'ils ont imaginé et que nous avons publié (1). Nous reproduisons ici les conclusions du long mémoire qu'ils ont publié :

1^o Le fluor existe dans toutes les eaux minérales, froides ou chaudes, à des doses variant d'une fraction de milligr. jusqu'à plus de 6 milligr. par litre (Eau d'Evian, 0milligr.15 ; Eau de Vichy-Hôpital, 6milligr.32) ;

2^o Les eaux les plus riches en fluor sont celles d'origine éruptive (Vichy, Celorico, Royat-St-Mart, Larderello, etc.) ; c'est dans les eaux bicarbonatées sodiques qu'on trouve le plus de fluor ;

3^o Les eaux froides, d'origine superficielle, surtout les eaux sulfatées calciques, peuvent contenir au delà de 2 milligr. de fluor ; cela résulte de ce que le gypse contient toujours du fluorure de calcium, qui s'est déposé avec lui ;

4^o Dans les eaux minérales d'une même famille, la proportion du fluor ne paraît pas liée à la température ; l'Eau des Célestins, à Vichy, qui est froide, contient plus de fluor (5milligr.63 par litre) que l'Eau de la Grande-Grille qui est chaude (4milligr.35) ;

5^o Dans les eaux de même origine, thermales ou non, la quantité de fluor, sans être proportionnelle à la salinité, varie généralement comme elle ; ainsi l'Eau des Célestins, qui ne donne que 4gr.86 de résidu fixe, renferme 4milligr.65 de fluor, tandis que l'Eau de l'Hôpital, qui donne 5gr.18 de résidu fixe, renferme 6milligr.32 de fluor.

Il peut néanmoins y avoir quelques exceptions ; dans les Eaux de Royat, le fluor n'augmente pas avec la salinité ;

6^o Les eaux sulfureuses ou sulfhydriques sont celles qui contiennent la plus forte quantité de fluor par rapport à leur résidu salin ; ainsi, dans les Eaux de Celorico, le fluorure de sodium forme la 39^e partie de ce résidu ; dans celles de Cauterets, la 86^e partie ;

7^o Un même groupe hydro-minéral peut fournir, bien qu'en une même station, des eaux contenant des quantités de fluor très différentes. Ainsi l'Eau de Royat-Saint-Mart contient 4milligr.62 de fluor, tandis que l'Eau de Royat Eugénie n'en renferme que 0milligr.68 ;

8^o Dans les eaux de la mer, le fluor varie peu avec les stations et les profondeurs ; il oscille autour de 0milligr.30 par litre ;

9^o Les secousses sismiques peuvent avoir une influence immédiate et assez considérable sur la teneur en fluor des eaux minérales. C'est ainsi que l'eau de Luxeuil, qui ne contenait que 2milligr.38 de fluor avant le tremblement de terre du 16 novembre 1911, en contenait peu de temps après 4milligr.38, pour revenir au bout d'un an à sa teneur initiale.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 22.

Recherche du plomb dans le sous-nitrate de bismuth. — M. G. GUERIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1914). — Dans un article publié précédemment sur ce sujet, M. Guérin a dit que les solutions de nitrate d'ammonium à 5p.100, portées à l'ébullition en présence du sous-nitrate de bismuth, ne dissolvent pas de bismuth et qu'elles dissolvent les sels de plomb insolubles (carbonate, sulfate, arséniate), cette dissolution pouvant être constatée par l'apparition d'un précipité jaune de chromate de plomb se formant au contact du chromate de potassium.

Ultérieurement, M. Guérin a constaté que certains sous-nitrates de bismuth lourds, d'ailleurs exempts de plomb, mais incomplètement lavés, peuvent entrer partiellement en solution dans les solutions bouillantes de nitrate d'ammonium à 5p.100, et qu'alors le liquide donne, avec le chromate de potassium, un précipité jaune de chromate de bismuth.

Afin d'éviter toute erreur, il est nécessaire de s'assurer que le précipité jaune qui se forme ne se dissout pas dans un léger excès de lessive de soude.

Deux cas peuvent se présenter : 1^o la liqueur filtrée, après ébullition avec la solution de nitrate d'ammonium, ne renferme que du plomb; dans ce cas, le précipité jaune que détermine l'addition de chromate de potassium disparaît entièrement lorsqu'on ajoute un excès de lessive de soude et se reproduit lorsqu'on acidifie par l'acide acétique; 2^o la liqueur filtrée, après ébullition avec la solution de nitrate d'ammonium, renferme à la fois du bismuth et du plomb; dans ce cas, sous l'action de la lessive de soude, le précipité mixte de chromate de plomb et de chromate de bismuth se dissout partiellement, le chromate de bismuth étant insoluble dans ces conditions; si l'on filtre et si l'on acidifie le filtratum par l'acide acétique, le chromate de plomb se précipite immédiatement.

Essai du glycérophosphate de chaux. — MM. FRANÇOIS et BOISMENU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1914). — *Essai qualitatif.* — Le glycérophosphate de chaux doit être complètement soluble dans 100 fois son poids d'eau; la solution aqueuse doit être neutre ou à peine alcaline à la phénolphtaléine; elle ne doit pas précipiter en jaune par le nitrate d'argent (phosphates minéraux); le sel ne doit pas se colorer par SO^4H^2 pur (matières organiques); il ne doit rien céder à l'alcool à 95^o (cet alcool ne doit pas laisser de résidu par évaporation (glycérine, acide citrique)).

Essais quantitatifs. — 1^o On commence par dessécher à l'étuve à 100^o 2 ou 3 gr. du glycérophosphate à essayer; on pèse après dessiccation pour évaluer la quantité d'eau contenue dans le sel. Cette pesée terminée, on remet le sel à l'étuve, et on le

renferme dans un tube sec, pour servir aux essais ultérieurs ;

2° On prend ensuite 0gr.50 de sel desséché à 150°, qu'on calcine au moufle dans une capsule de porcelaine de Saxe ou de quartz (on peut oxyder à l'aide d' AzO^3H les dernières traces de charbon) ; on pèse le pyrophosphate de chaux, et l'on rapporte à 100 gr. ;

3° On dose le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie en opérant sur une prise d'essai de 0gr.50 du sel desséché à 150° ; à cet effet, on place la prise d'essai dans un creuset de nickel de 100 cc. environ ; on ajoute 4 gr. de nitrate de potasse ; après mélange des deux sels, on chauffe au rouge ; il se produit une déflagration peu bruyante, et l'on obtient un mélange fondu incolore ; après refroidissement, on ajoute 25 cc. d'eau, et l'on chauffe au bain-marie, pour dissoudre le nitrate mêlé au phosphate de chaux insoluble qui s'est formé ; on fait passer le mélange trouble dans un matras de 400 à 500 cc., et on lave le creuset avec de l'eau acidulée par AzO^3H ; on ajoute 300 cc. de réactif molybdique [60 gr. de molybdate d'ammoniaque, 720 gr. d' AzO^3H ($D = 1,2$) et l'on complète le litre avec de l'eau] ; on facilite la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque en maintenant le mélange à la température de 45° pendant 2 ou 3 heures ; on laisse reposer pendant 24 heures ; on décante sur un filtre sans plis ; on s'assure que le réactif molybdique était en excès en cherchant si le filtratum précipite en jaune par addition d'une goutte de solution de phosphate de soude à 10p. 100 ; on lave le phosphomolybdate d'ammoniaque avec du réactif molybdique dilué ; la chaux étant ainsi éliminée, on dissout le précipité de phosphomolybdate resté dans le matras au moyen d'ammoniaque étendue de deux volumes d'eau ; on jette sur le filtre ; on lave le matras et le filtre avec de l'ammoniaque au tiers ; on additionne d' HCl la solution ammoniacale jusqu'à ce que le précipité jaune qui apparaît ne se redissolve plus que lentement, puis on ajoute 30 cc. de mixture magnésienne (chlorure de magnésium hydraté 8gr.2, chlorure d'ammonium 10 gr., eau 80 gr., ammoniaque à 22° 40 gr.) et un excès d'ammoniaque ; au bout de 24 heures, on lave le phosphate ammoniaco-magnésien ; on le calcine, et on pèse le pyrophosphate de magnésie formé ; on transforme par le calcul en phosphore, et l'on rapporte à 100 gr. ;

4° S'il y a lieu, on dose le calcium ; pour cela, on dissout 0gr.50 de glycérophosphate ; on acidule la solution par l'acide acétique ; on chauffe vers 80°, et l'on précipite par l'oxalate d'ammoniaque ; on calcine l'oxalate de calcium formé ; on transforme en sulfate la chaux ainsi obtenue, et l'on pèse le dit sulfate ; le poids, multiplié par 0,2944, donne le calcium ;

5° On détermine le sel de monoéther par le procédé de M. Astruc ; à cet effet, on pèse exactement 0gr.210 de glycéro-

phosphate desséché à 150°, soit 1/1000 de molécule; on le dissout dans l'eau distillée; on ajoute 1 goutte de solution d'hélianthine au centième, puis de l'acide sulfurique N/10 jusqu'au virage au rouge; le nombre de dixièmes de cc. exprime la teneur p. 100 en sel de calcium de monoéther.

Ayant opéré sur un glycérophosphate de chaux pur, MM. François et Boismenu ont constaté qu'il donnait 60,44p.100 de pyrophosphate de chaux (chiffre théorique 60,47p.100) : qu'il contenait 14,96p.100 de phosphore (chiffre théorique 14,76p.100) : qu'il contenait 18,93p.100 de calcium (chiffre théorique 19,04p.100); que le sel de monoéther s'y trouvait dans la proportion de 100p.100. Ces résultats prouvent l'exactitude des méthodes d'essai de MM. François et Boismenu.

Ces expérimentateurs ont appliqué leur méthode à un sel commercial, avec lequel ils ont obtenu les chiffres suivants :

Pyrophosphate de chaux	58,42p.100
Phosphore	14,14 —
Calcium	17,54 —
Sel de monoéther	86,00 —

Ces chiffres montrent que, pour le pyrophosphate de chaux, le phosphore et le calcium, les chiffres sont trop faibles, ce qui tient à une plus grande quantité de la glycérine combinée. Les écarts ne sont pas tellement importants qu'on puisse en tirer des conclusions. Seul le chiffre obtenu pour le sel de monoéther est caractéristique.

Nouvel édulcorant analogue à la saccharine ; le suessoel. — M. PALET (*Annales des falsifications* de mars 1914). — Cette substance, qu'on vend à Buenos-Ayres sous le nom de *suessoel*, est liquide, de couleur blanc-jaunâtre, opalescente, de consistance sirupeuse, de saveur douce, neutre au tournesol, brûlant sans laisser de résidu.

Ce liquide étant additionné de potasse, il se produit un dégagement d'ammoniaque; avec les acides minéraux, on obtient un précipité blanc gélatineux; en l'additionnant de potasse solide, en faisant fondre le mélange à 250°, reprenant par l'eau, traitant la solution par HCl et l'éther et ajoutant du perchlorure de fer au résidu de l'évaporation du liquide éthéré, on obtient la réaction de l'acide salicylique.

Si l'on traite directement le *suessoel* par le perchlorure de fer, on obtient une coloration rouge-sang.

En le chauffant avec la résorcine et SO⁴H², on voit se produire une fluorescence verte, sans dégagement d'acide sulfureux.

Chauffé au bain-marie avec le nitrate mercurique, il donne une coloration violette.

Avec SO⁴H² et le phénol, on obtient une coloration rougeâtre.

Ces caractères se rapprochent de ceux des édulcorants artificiels communément employés.

La formule brute $C^{14}H^{10}O^3Az^2S$, qu'assignent à cette substance les étiquettes, correspond à l'éther méthylique du 4-kéto-2-imidofétratiazol, qui est une poudre blanc-jaunâtre, insoluble dans l'eau, donnant avec la potasse une solution limpide de couleur rouge clair. Ces caractères ne sont pas ceux que présente réellement le produit analysé par M. Palet, produit qui, comme on vient de le voir, dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le traite par la potasse.

La réaction obtenue par M. Palet en traitant le *suessool* par la potasse, reprenant par HCl et l'éther et ajoutant du perchlorure de fer au résidu, est identique à celle de la saccharine, mais le produit en question se différencie de celle-ci en ce qu'il ne donne pas d'acide sulfureux avec SO^4H^2 et la résorcine.

La *crystallose* (sel sodique de la saccharine) et la sucramine (sel ammoniacal de la saccharine) ne présentent pas les mêmes caractères que le *suessool*, pas plus d'ailleurs que la glucine.

Comme la dulcine ou sucrol, le *suessool* donne une couleur violette avec le nitrate mercurique, mais il s'en différencie en ce que la dulcine ne donne pas de coloration rouge avec l'acide sulfurique et le phénol.

M. Palet estime donc que le *suessool* est un édulcorant artificiel nouveau, possédant certains caractères de la saccharine et de la dulcine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du fer dans les minerais. — R. FRESENIUS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 331). — *Observations sur la méthode officielle communiquées au groupe de chimie analytique, réunion du Verein deutscher Chemiker, à Bonn, 5 juin 1914.* — Le laboratoire Frésenius a déjà appliqué cette méthode à plus de 150 échantillons. La principale nouveauté qu'elle présente consiste dans la préparation de la prise d'essai pour l'analyse ; cette préparation prend beaucoup de temps et exige un dosage d'humidité sur une prise spéciale, mais elle donne, lorsqu'elle est correctement exécutée, un mélange régulier.

Pour le traitement du résidu insoluble dans HCl, on donne la préférence à l'évaporation avec HF1 et SO^4H^2 . Pour les minerais qui sont attaqués difficilement, on évapore d'abord avec HF1 et SO^4H^2 ; on reprend avec HCl et de l'eau et l'on filtre ; le résidu est calciné et fondu avec $NaHCO^3$; on obtient, par la combinaison des deux procédés, une attaque absolument complète.

L'évaporation des 100cc. de solution à 30cc. se fait plus rapi-

dement dans un bécher Philipps que dans une fiole d'Erlenmeyer.

La précipitation éventuelle du cuivre, laissée à la libre appréciation des chimistes, est, dans la plupart des cas, sans influence sur le titrage au permanganate de potassium ; toutefois, le laboratoire ne l'a pas abandonnée ; il en poursuit l'étude.

La méthode officielle impose, dans le cas où l'on sépare le cuivre par H^2S , de faire subir un traitement identique à la solution type ; les différences qu'on a pu observer lorsqu'on négligeait cette précaution disparaissent si l'on a le soin d'oxyder par le permanganate de potassium aussitôt après la précipitation par H^2S , avant la réduction par le chlorure stanneux. On s'est donc dispensé de faire subir aux solutions types le traitement parallèle par H^2S .

L'oxydation au permanganate de potassium est d'ailleurs recommandable pour les scories de laminage ou de puddlage, les crasses de laminoirs et tous les produits qui contiennent du carbone, qu'on ait ou non précipité par H^2S .

La méthode officielle est étudiée pour les minerais proprement dits, mais on peut l'appliquer telle quelle aux minerais bastite, minettes, minerais manganoux, etc. ; il suffit de prélever 200 cc. au lieu de 100 cc. de la solution.

La concordance des résultats fournis par des analystes différents est très satisfaisante.

E. S.

Analyse de la monazite. — M. SYDNEY J. JOHNSTONE (*Jour. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 55). — 1 à 2 gr. de monazite, finement pulvérisée, sont calcinés. On a ainsi la perte à la calcination ; on fait ensuite digérer avec 3 cc. de SO^4H^2 concentré, pendant 2 ou 3 heures ; après refroidissement, le mélange sirupeux des sulfates est versé dans 100 cc. d'eau froide ; on laisse reposer pendant une demi-heure ; on filtre, et on lave le résidu insoluble, qui est remis en digestion avec SO^4H^2 , lavé, calciné et pesé.

Dosage de la silice. — Dans ce résidu, on dose la silice par évaporation avec SO^4H^2 et l'acide fluorhydrique, et le résidu restant, qui rarement dépasse 0,4 p.100, est examiné séparément pour les bases qu'il peut contenir.

Terres rares totales. — Les filtratums sulfuriques réunis sont étendus à 600 cc. et presque neutralisés par AzH^3 ; les terres rares sont précipitées par l'oxalate d'ammonium ; on laisse déposer pendant 12 heures ; on filtre les oxalates ; on calcine ; on redissout, et l'on reprécipite ; après repos, on filtre de nouveau, et on lave avec une solution d'oxalate d'ammonium à 1 p.100 acidifiée par HCl. Le précipité, après calcination, constitue les *terres rares totales*. Le filtratum de la précipitation oxalique est examiné, pour les traces de terres rares qui peuvent y rester, par évapora-

tion presque à siccité avec AzO^3H , puis redissolution dans HCl et précipitation sous un petit volume par l'oxalate d'ammonium.

Dosage du fer, de l'aluminium, du calcium et de l'acide phosphorique. — Le filtratum des précipitations par l'oxalate d'ammonium. est traité par la méthode de Glaser pour le dosage du fer, de l'aluminium, du calcium et de l'acide phosphorique.

Dosage du thorium. — L'auteur emploie, pour ce dosage, une modification de la méthode de Frésenius et Hintz, qui est très satisfaisante et qui est employée dans l'industrie par les acheteurs de sable monazité.

Les oxydes rares totaux, obtenus précédemment, sont dissous dans HCl; la solution est chauffée à l'ébullition, après dilution à 200 cc.; on la neutralise presque exactement par AzH^3 ; on ajoute 5 gr. d'hyposulfite de sodium, et l'on fait bouillir pendant une demi-heure; après repos pendant 8 à 10 heures, à une température un peu supérieure à celle de l'ébullition, le précipité d'hyposulfite basique de thorium est filtré, lavé, dissous dans HCl concentré, et, après neutralisation presque complète, reprécipité par l'hyposulfite de sodium; le précipité est dissous dans HCl et, après filtration du soufre, reprécipité sous forme d'oxalate, calciné et pesé à l'état de thorine.

Afin de récupérer la petite quantité de thorine qui, quelquefois, passe dans le filtratum d'hyposulfite, il est nécessaire d'évaporer la solution avec AzO^3H . Les terres rares sont alors précipitées sous forme d'hydrates, dissoutes dans HCl, puis traitées de nouveau par l'hyposulfite de sodium; la thorine obtenue est ajoutée à celle déjà trouvée.

Terres de l'yttrium. — Le filtratum total des hyposulfites est évaporé à un petit volume, et l'hyposulfite est détruit par AzO^3H . La solution est évaporée à siccité; le résidu est repris par quelques cc. d'HCl; après dilution, les terres rares sont précipitées sous forme d'oxalates.

Le précipité est soigneusement lavé, pour éliminer les sulfates, calciné, dissous dans HCl concentré et évaporé à siccité au bain-marie.

On reprend par 5 cc. d'eau, et l'on ajoute environ 200 cc. de solution saturée de sulfate de potassium, avec 5 gr. de bisulfate de potassium pulvérisé; on laisse déposer pendant 12 heures, en agitant de temps à autre, puis le précipité des sulfates doubles de cérium, lanthane, etc., est séparé, par filtration, des sulfates doubles yttriques solubles; on lave avec une solution saturée de sulfate de potassium.

Cette précipitation est répétée sur les sulfates insolubles. Puis les terres yttriques contenues dans les filtratums réunis sont précipitées par un léger excès d' AzH^3 , redissoutes dans HCl, reprécipitées sous forme d'oxalates, calcinées et pesées à l'état d'oxydes.

Cérium, lanthane, etc. — Le précipité des sulfates doubles obtenus est passé avec le filtre dans un becher, puis porté à l'ébullition avec 400 cc. d'eau et 5 cc. d'HCl jusqu'à dissolution.

La séparation du cérium d'avec les autres oxydes rares est effectuée par une modification de la méthode de Mosander.

Les oxydes sont précipités par AzH^3 , filtrés, lavés, redissous dans HCl et dilués à 200 cc. La solution est neutralisée par la potasse caustique, dont on ajoute un excès de 2 gr. On fait alors passer un courant de chlore, jusqu'à conversion du cérium en peroxyde hydraté, tandis que le lanthane et les autres terres passent dans la solution, laquelle devient acide.

La solution contenant un excès de chlore est diluée à 400 cc. ; après repos de quelques heures, elle est filtrée ; après lavage, le précipité est redissous, et le traitement à la potasse et au chlore est répété deux fois. Le cérium est finalement précipité à l'état d'oxalate et pesé sous forme de CeO^2 .

Le filtratum est évaporé à petit volume et repris par HCl ; le lanthane et les oxydes du didyme sont précipités à l'état d'oxalates ; après filtration, le précipité est repris par AzO^3H , puis réprecipité, et les oxalates, calcinés, donnent les oxydes.

Acide phosphorique. — 0 gr.5 du minerai finement pulvérisé est fondu avec 5 à 7 gr. de carbonate de potassium, dans un creuset de platine, pendant 2 heures ; on reprend par l'eau ; on filtre ; on lave une douzaine de fois avec une solution de carbonate de potassium à 1 p.100 ; on reprend le résidu comme précédemment jusqu'à élimination complète de l'acide phosphorique.

Ordinairement deux fusions sont suffisantes ; on acidule par AzO^3H , puis on précipite à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, et ensuite de phosphate ammoniac-magnésien.

P. T.

Récupération de l'iode dans les résidus ayant servi à l'analyse iodométrique. — M. HAROLD W. GILL

(*The Analyst*, 1913, p. 409). — De nombreux essais ont été tentés par l'auteur pour retirer l'iode des résidus ayant servi aux analyses iodométriques ; il s'est arrêté à la méthode suivante, qui est basée sur la solubilité de l'iodeure de sodium dans l'alcool absolu, méthode qui lui a donné les meilleurs résultats.

Toutes les solutions d'iode titrées employées par lui ont toujours été préparées par dissolution de l'iode dans l'iodure de sodium au lieu et place d'iodure de potassium, ce qui permet de récupérer plus facilement l'iode dans les résidus. Les résidus sont évaporés à siccité, puis chauffés dans une étuve à air jusqu'à parfaite dessiccation. Après pulvérisation grossière de ceux-ci, on les place dans un Soxhlet dont la partie inférieure de l'extracteur a été obturée par un tampon de coton de verre, puis on extrait avec l'alcool éthylique absolu.

Tous les autres sels habituellement présents dans les résidus sont insolubles dans l'alcool absolu, et l'iode obtenu après l'extraction est suffisamment pur pour les travaux analytiques. Une recristallisation dans l'alcool peut être quelquefois avantageuse, mais, dans tous les cas, il est nécessaire d'éliminer l'alcool par une dessiccation à l'étuve suivie d'un chauffage dans le vide destiné à éliminer toute trace du dissolvant.

H. C.

Dosage de l'eau dans les combustibles solides et liquides. — M. P. SCHLAPFER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 52). — La méthode est basée sur la distillation avec le xylol et la lecture du volume de l'eau recueillie dans des conditions déterminées.

Dans une fiole tarée d'Erlenmeyer, en verre d'Iéna ou en cuivre, de 500 cc., on pèse 30 gr. dans le cas du bois, de la tourbe ou de la lignite, 30 à 50 gr. pour le charbon ou le coke, 100 gr. pour les goudrons et les huiles ; les pesées sont faites à 0gr.1 près. On mouille le produit avec 200 cc. de xylol commercial ; pour les tourbes, qui absorbent beaucoup de liquide, il faut employer plus de xylol.

On relie la fiole à un réfrigérant vertical par un tube de 0,8 à 1 centim. de diamètre intérieur. Les connexions se font avec de bons bouchons de liège aussi peu poreux que possible. Les assemblages par rodages ne conviennent pas en raison des casses fréquentes ; avec les charbons peu humides, la distillation donne des soubresauts assez violents.

Le réfrigérant débouche dans un tube spécial en verre, constitué par un cylindre de 40 millim. de diamètre intérieur et 190 millim. de hauteur, qui se continue, en s'amincissant, par un tube fermé de 6 millim. de diamètre intérieur, la hauteur totale étant de 430 millim. Le tube aminci est gradué en vingtièmes de cc. jusqu'à 6 cc. ; le tube large porte un trait de jauge à 150 cc. On utilise aussi, pour les volumes d'eau plus importants, un tube semblable, mais dont le tube inférieur a 12 millim. de diamètre et est gradué par dixièmes de cc. jusqu'à 20 cc.

La distillation se fait au bain de sable et en recouvrant la fiole d'une feuille d'amiante pour éviter les condensations ; les premiers 30 cc. sont distillés lentement ; on chauffe ensuite plus vivement et sans interruption jusqu'à ce qu'on ait recueilli 150 cc. L'opération entière dure 1/2 heure. Avec les charbons finement pulvérisés, il y a des entraînements de poudre dans le distillatum, mais cela n'a pas d'importance. Les tubes réfrigérants sont nettoyés de temps en temps avec des tampons d'ouate. Il n'est pas nécessaire de faire circuler de l'eau autour du tube pendant la distillation ; il suffit de placer ce tube dans un réservoir rempli d'eau froide ; on évite ainsi les condensations extérieures

qui peuvent couler dans le mesureur. Le distillatum se sépare de suite en eau et xylol; ce dernier est toujours laiteux; on suspend le mesureur pendant 1/4 d'heure dans l'eau chaude; le xylol s'éclaircit complètement et ne se retrouble plus par refroidissement lent. Si l'on n'obtient que 0cc.2 d'eau, il convient de refaire une distillation sur au moins 100 gr de combustible. Pour éviter que des gouttelettes d'eau ne restent attachées aux parois du mesureur dans la couche de xylol, il faut, après chaque opération, nettoyer l'appareil de la façon suivante: le xylol est renversé dans le récipient de réserve en le filtrant, et l'eau est égouttée; on renverse ensuite le mesureur sur un tube à vapeur d'eau (produite dans un ballon) de façon qu'il pénètre jusqu'au fond, et l'on fait passer la vapeur pendant 2 minutes. On sèche ensuite dans un courant d'air, et l'on remplit avec une solution saturée de $K^2Cr^2O^7$ dans SO^4H^2 ; on laisse au moins un quart d'heure dans l'eau chaude, puis on vide l'acide. On fait passer aussitôt de la vapeur pendant quelques minutes, et l'on dessèche dans un courant d'air. Après ce traitement, il n'y a plus à craindre d'avoir d'adhérence des gouttelettes d'eau.

On ne peut pas établir le pourcentage d'eau directement après la lecture du volume recueilli; il y a des corrections à apporter à cette lecture:

1° Correction du mesureur. Cet appareil doit être vérifié, au moyen d'une pipette d'Ostwald par exemple; chaque tube doit avoir sa table;

2° Correction pour le ménisque. Le ménisque de l'eau est aplati par la couche de xylol; le facteur de correction est déterminé en faisant la lecture d'un volume connu d'eau dans le tube avant et après l'avoir recouvert de xylol; cette correction est en moyenne de 0cc.02 pour le tube de 6 millim. et de 0cc.09 pour le tube de 12 millim.;

3° Correction pour pertes. Lorsqu'on distille une quantité connue d'eau avec du xylol, on ne la retrouve pas intégralement dans le tube mesureur. La cause de cette perte n'a pas été établie; elle n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau en présence et varie sensiblement suivant les appareils employés, mais, pour des tubes correspondant aux dimensions indiquées ci-dessus, on peut adopter les valeurs moyennes suivantes: Sur la première ligne, figurent les volumes obtenus et sur la deuxième le volume d'eau distillée à ajouter pour compenser les pertes.

0 cc.28	0 cc.30	1 cc.00	2 cc.00	4 cc.00	6 cc.00	10 cc.00
0 cc.07	0 cc.09	0 cc.12	0 cc.16	0 cc.18	0 cc.19	0 cc.20

Le dosage de l'eau dans les combustibles solides, par distillation avec le xylol, est plus rapide et plus commode que par dessiccation dans un courant de gaz inerte.

Pour les combustibles qui, comme les briquettes, contiennent

des substances facilement volatiles, le nouveau procédé est seul applicable. Dans les combustibles liquides, qui n'abandonnent leur eau qu'en moussant fortement, la méthode au xylol est commode et expéditive. E. S.

Sur le sérum de laits de réfraction anormale. —

M. J. MELRAE (*The Analyst*, 1914, p. 212). — Le procédé pour la recherche de l'eau ajoutée frauduleusement au lait, par la détermination du pouvoir de réfraction, a été imaginée par Leach, en collaboration avec Lythgoe; plus tard, Mai, Rothenfusser et autres ont recommandé ce procédé. L'auteur lui-même (*Annual Reports*, 1906, 1907, 1908) a commenté favorablement cette méthode après de nombreux essais faits sur le lait produit au Transvaal. Comme conclusion, dans tous ces derniers essais, il a été reconnu que, dans le sérum obtenu par coagulation des protéines et de la matière grasse par l'acide acétique (WOODMAN, *Jour. of. am. chem. Society*, 1899, 21, p. 503), la réfraction minima est 39 au réfractomètre à immersion de Zeiss, à la température de 20°, pour un lait non mouillé, tandis que, si le sérum provenant du même lait est préparé en opérant la coagulation avec une solution de sulfate de cuivre (*Annual Report for 1908, State Board of Health, Massachusetts*, p. 594), la réfraction minima est 36.

Deux cas récents de lait anormal viennent d'être reconnus.

Dans le premier cas, un échantillon de lait donnait les résultats suivants :

Matière grasse	3,00p.100
Extrait sec dégraissé	7,06 —
Cendres	0,80 —
Réfraction à 20° du sérum obtenu par l'action du sulfate de cuivre	34,4

De ces résultats, on pouvait tirer la conclusion que le lait avait été mouillé. Le vendeur du lait soutenait énergiquement qu'il n'avait point additionné d'eau son lait et prétendait que l'anomalie des résultats provenait fort probablement d'une seule vache, qui paraissait ne pas donner de bon lait. Pour vérifier ce fait, la vache fut traitée en présence d'un inspecteur; un échantillon du lait incriminé fut analysé et donna les résultats suivants :

Matière grasse	2,70p.100
Extrait sec dégraissé	7,04 —
Cendres	0,82 —
Réfraction à 20° du sérum obtenu par l'action du sulfate de cuivre	34,8

Le second cas est de même nature. Le lait incriminé avait la composition suivante :

Matière grasse	3,00 p. 100
Extrait sec dégraissé	7,50 —
Cendres	0,77 —
Réfraction à 20° du sérum obtenu par l'action du sulfate de cuivre	34,4

Le vendeur du lait soutenait qu'il ne mouillait point son lait et offrit de faire procéder à un essai sur son troupeau de vaches, sur lequel six de celles-ci furent mises en observation. et, après leur traite faite en présence d'un inspecteur, leur lait fut mélangé soigneusement et analysé, les résultats furent les suivants :

Matière grasse	3,50 p. 100
Extrait sec dégraissé	7,83 —
Cendres	0,78 —
Réfraction à 20° du sérum obtenu par l'action du sulfate de cuivre	35,3
Réfraction à 20° du sérum obtenu par l'action de l'acide acétique	37,5

Au bout de sept jours, les mêmes vaches furent soumises à un nouvel essai, mais le lait de chacune fut examiné séparément, ainsi qu'un échantillon moyen du lait des six vaches. Le tableau suivant montre que, parmi celles-ci, il s'en trouvait quatre qui possédaient un lait dont le sérum donnait un indice de réfraction anormal.

Toutes les vaches cependant étaient dans de bonnes conditions ; elles étaient bien abritées, et, pendant le temps de l'essai, les pâturages étaient en pleine production.

	Matière grasse	Extrait sec dégraissé	Cendres	Réfraction à 20° du sérum obtenu par CuSO ⁴
Vache n° 1	2,7 p. 100	6,20 p. 100	0,77 p. 100	32,3
— n° 2	4,2 —	7,86 —	0,74 —	35,3
— n° 3	3,7 —	9,05 —	0,74 —	37,4
— n° 4	3,5 —	7,83 —	0,69 —	36,8
— n° 5	2,5 —	7,15 —	0,69 —	35,8
— n° 6	3,3 —	7,29 —	0,80 —	33,4
Lait mélangé	3,3 —	7,38 —	0,73 —	35,3
Moyenne du lait des 6 vaches	3,3 p. 100	7,56 p. 100	0,74 p. 100	35,2

H. C.

Méthode simple pour le dosage du carbone dans les matières organiques. — MM. E. B. HART et K. J. WOO

(*Jour. of amer. chem. Society*, 1913, p. 1056). — Le principe de cette méthode consiste à fondre la substance avec du peroxyde de sodium dans un creuset ordinaire, opération qui transforme tout le carbone en carbonate de soude; celui-ci est traité par SO^4H^2 à 25p. 100, et CO^2 dégagé est recueilli dans la soude caustique, puis titré par la méthode de double titrage en employant la phénolphthaléine et le méthylorange.

Cette méthode donne de bons résultats; elle convient parfaitement pour le dosage du carbone dans les sols et pour suivre les variations de cet élément dans certaines phases de la nutrition animale, ainsi que dans les analyses d'urine.

Les substances pauvres en carbone sont celles qui donnent les meilleurs résultats. .

On chauffe environ 6 gr. de peroxyde de sodium avec 0gr.1 à 2 gr. de substance dans un creuset fermé en nickel, en fer ou en porcelaine, qui doit être poli à l'intérieur.

Pour les sols, on en prend 1 à 2 gr., à moins qu'ils ne soient tourbeux; dans ce cas, on ne doit en employer que 0gr.1 à 0gr.2.

On enlève le brûleur aux premiers signes de la réaction, afin que celle-ci ne se produise pas avec trop de violence. Le dosage complet peut être obtenu en $3/4$ d'heure.

H. C.

Détermination du point de ramollissement du brai. — M. MAX KLINGER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914,

p. 64). — L'auteur indique le mode opératoire suivant pour l'exécution de la méthode de Krämer et Sarnow. Dans une petite capsule en tôle à fond plat, plongeant dans un bain d'huile de forme analogue, on fond à 150° environ une assez grande quantité de brai pour avoir une couche liquide d'environ 7 millim. d'épaisseur. On y plonge un tube en verre de 10 centim. de longueur et 6 millim. de diamètre, rodé aux deux extrémités; on l'y laisse pendant une minute, jusqu'à ce que le brai qui entoure le tube soit fondu; on ferme l'extrémité libre avec le doigt, et l'on porte le tube sur une plaque de verre froide. Après refroidissement, on enlève ce qui adhère à l'extérieur, et l'on a à l'intérieur une prise de brai d'environ 5 millim. d'épaisseur; on verse dessus 5 gr. de mercure, et l'on suspend le tube d'épreuve ainsi garni dans l'eau à 40° contenue dans un becher placé lui-même dans un second récipient contenant de l'eau à la même température. Un thermomètre est placé dans les mêmes conditions que le tube, et l'on chauffe de façon à faire monter la température de 1 degré par minute. On note la température au moment où le mercure traverse la couche de brai; c'est le point de ramollissement.

E. S.

Nouvel essai pour identifier les alcaloïdes du quinquina. — M. G. N. WATSON (*Am. Jour. of Pharmacy*, nov. 1913, p. 502). — Lorsqu'on traite une solution aqueuse de sulfate de quinine par quelques gouttes d'une solution alcoolique saturée d' α -naphтол fraîchement préparée et additionnée de quelques gouttes de SO_4H^2 (2 gouttes pour 1 cc.), il se produit un précipité jaune. Lorsque le réactif est ajouté en excès, on obtient une solution jaune.

La quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, dissoutes dans SO_4H^2 dilué, ou leurs sulfates respectifs, produisent la même réaction avec le réactif à l' α -naphтол. D'après l'auteur, aucun autre alcaloïde ne donne cette coloration jaune.

A l'aide du réactif ci-dessus, les alcaloïdes du quinquina ont pu être retrouvés en présence des autres alcaloïdes suivants : atropine, morphine, cocaïne, strychnine, caféine, brucine, codéine et antipyrine.

1 cc. d'une solution de sulfate de quinine au 1/2 000 donne avec le réactif la coloration jaune caractéristique.

H. C.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

CHIMISTE licencié ès sciences, ayant déjà travaillé dans laboratoire d'analyses, cherche emploi dans industrie ou laboratoire. Ecrire à M. DUMOND, 34, rue de l'Hôpital, Avignon.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1914.

Pages	Pages
<p>Acide arsénique; sa recherche microchimique en présence de grandes quantités de chlorures, par M. Denigès 105</p> <p>Acide azoteux; sa recherche en présence de l'acide azotique, par M. Leclère 67</p> <p>—; sa recherche au moyen de la diphenylbenzidine, par MM. Marquoyrol et Muraour 174</p> <p>—; sa recherche dans le lait, par MM. Elsdon et Sutcliffe 313</p> <p>—; son dosage, par M. Busvold 315</p> <p>Acide azotique; recherche de l'acide azoteux en sa présence, par M. Leclère 67</p> <p>—; sa recherche dans l'acide sulfurique fumant, par M. Iwanow 83</p> <p>—; dosage de l'azote, par MM. Kœhler, Marquoyrol et Loriette 129</p> <p>—; emploi de la diphenylamine pour sa caractérisation, par M. de Jong 201</p> <p>—; sa recherche dans le lait, par M. Barth 202</p> <p>—; préparation du réactif hydrostrychnique pour son dosage dans les eaux, par M. Denigès 221</p> <p>—; sa recherche dans le lait, par MM. Elsdon et Sutcliffe 313</p> <p>Acide benzoïque; sa caractérisation en présence des phénols et de l'acide salicylique, par M. Robin 265</p> <p>—; sa recherche et son dosage dans le lait et la crème, par M. Hinks 319</p> <p>Acide borique; son dosage à l'état de traces dans les matières organiques, par MM. Bertrand et Agulhon 170</p> <p>—; son dosage rapide dans les substances alimentaires, par M. Bertrand et Agulhon 211</p> <p>Acide chlorhydrique; dosage rapide de l'arsenic, par M. Kœlsch 226</p> <p>Acide cyanhydrique; sa recherche, par M. van Giffen 317</p> <p>Acide hypophosphoreux; son essai, par M. North 79</p> <p>Acide hyposulfureux; dosage de l'acide polythionique en sa présence, par M. Feld 161</p> <p>Acide nitreux; voyez: <i>acide azoteux</i>.</p> <p>Acide nitrique; voyez: <i>acide azotique</i>.</p>	<p>Acide persulfurique; son dosage iodométrique, par MM. Müller et Ferber 80</p> <p>—; même sujet, par M. Müller 80</p> <p>Acide phosphorique; sa volatilisation et sa séparation quantitative, par MM. Janasch et Leiste 78</p> <p>—; influence de la silice soluble sur le dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate, par M. Popp 78 et 119</p> <p>Acide picrique; son emploi comme substance type pour l'alcalimétrie et l'iodométrie, par A. Sander 232</p> <p>—; même sujet, par M. Pfeiffer 322</p> <p>Acide polythionique; son dosage en présence d'acides hyposulfureux et sulfureux, par M. Feld 161</p> <p>Acide sulfureux; dosage de l'acide polythionique en sa présence, par M. Feld 161</p> <p>—; dosage de l'acide sulfureux libre en présence de l'hyposulfite et de l'acide sulfurique, par M. Sander 234</p> <p>Acide sulfurique; sa caractérisation par une réaction microchimique, par M. Denigès 65</p> <p>—; titrage de l'acide sulfurique fumant, par M. Knorr 83</p> <p>—; recherche de l'acide nitrique dans l'acide sulfurique fumant, par M. Iwanow 83</p> <p>—; préparation d'acide sulfurique exempt de combinaisons nitreuses, par M. Grégoire 150</p> <p>—; dosage rapide de l'arsenic, par M. Kœlsch 226</p> <p>Acide urique; sa caractérisation par la réaction de la murexide, par M. Oechsner de Coninck 152</p> <p>Acier; dosage du phosphore dans les aciers au vanadium, par M. Hogmaier 24</p> <p>—; dosage du carbone, par M. John 110</p> <p>—; dosage du phosphore, par MM. C. et N. Ridsdale 160</p> <p>Alanine; (nouvelles réactions de l'), par M. Chelle 67</p> <p>Albumines; leur réaction colorée avec la triformoxime, par M. Lewin 281</p> <p>Alcalimétrie; dioxydibenzalacétone ou lygosine, nouvel indicateur, par M. Ferenez 232</p>

Pages	Pages
— ; emploi de l'acide picrique comme substance type pour l'alcalimétrie, par M. Sander	232
— ; même sujet, par M. Pfeif- fer.	322
Alcool ; (recherche de l'alcool méthyllique dans l'), par M. Bono	82
— ; son dosage au moyen du permanganate de potassium dans les solutions très di- luées, par M. Barendrecht	418
— ; réaction spécifique permet- tant de l'identifier en pré- sence de l'aldéhyde, de l'a- cétone, de l'alcool méthylli- que, etc. par M. Toninelli	169
Alcool méthylique ; sa re- cherche dans l'alcool, par M. Bono	82
Alliages antifricition ; dosa- ge de l'arsenic et de l'anti- moine, par M. Bertiaux	49
Aluminium ; présence du gallium dans les aluminiums du commerce et sa sépara- tion, par MM. Boulanger et Bardet	14
— ; dosage alcali-acidimétrique de l'alumine et acidimétrie de l'acidité libre dans les sels d'aluminium, par M. Fischl	79
— ; recherche de traces d'alu- minium, par M. Petit	150
— ; son analyse, par M. Czo- chralski	155
— ; sa séparation d'avec le fer, par M. Borck	310
Amidon ; son dosage dans les dragées, par M. Auguet	70
Ammoniaque ; son dosage simple dans les eaux rési- duaires, par M. Krapiwini	34
— ; son dosage dans les pro- duits de l'industrie du gaz, par M. Knublauch	35
— ; son dosage, par M. Eyn- dhoven	117
Antimoine ; son dosage dans les plombs antimonieux et les alliages anti-friction, par M. Bertiaux	49
— ; son dosage dans les cui- vres industriels, par M. Brownson	278
Appareils ; appareil à épui- sement continu, par M. Fran- çois	19
— ; agitateur mécanique, par M. Grignard	21
— ; appareil pour déterminer les points de fusion à basse température, par M. Stolzen- berg	74
— ; tube de Chenard à fraction- nements multipliés par con-	
densation adiabatique, par M. Hildt	146
— ; appareil à absorption pour l'analyse des gaz, par M. Mauguin	219
— ; appareil pour la distilla- tion dans le vide des corps qui attaquent le liège, par M. Vigreux	220
— ; nouveau néphélomètre, par M. Dienert	259
— ; appareil pour le dosage de l'acide carbonique libre dans les eaux, par MM. Fresenius et Grdnhut	273
— ; moyen pratique de consti- tuer un tube de Dewar, par M. Vigreux	293
— ; appareils pour l'analyse des gaz, par M. Mauguin	298
Argiles ; dosage des substan- ces organiques, par MM. Eh- renberg, Diebel et Vecken- stedt	38
Arsenic ; son dosage dans les plombs antimonieux et les alliages anti-friction, par M. Bertiaux	49
— ; sa recherche microchimi- que, par M. Denigès	105
— ; (dosage de traces d'), par MM. Moreau et Vinet	214
— ; son dosage dans les acides sulfurique et chlorhydrique, par M. Kœlsch	226
— ; son dosage dans les cui- vres industriels, par M. Brownson	278
— ; causes d'erreur dans sa re- cherche au moyen du réactif de Bougault, par M. Guyot	302
Asphaltes (recherche des brais dans les), par MM. Hal- phen et Spiess	137
Atropine ; sa caractérisation par la réaction de Guglielmo modifiée, par M. Labat	264
Azote ; son dosage en présence des sulfocyanures, notam- ment dans les produits d'é- puration du gaz, par M. Knu- blauch	35
— ; son dosage, par M. Slieze- wicz	54
— ; même sujet, par M. Eyn- dhoven	117
— ; son dosage dans les nitra- tes et les nitrocelluloses, par MM. Kœhler, Marquoyrol et Loriette	129
— ; modification de la métho- de de Kjeldahl pour son do- sage, par MM. Wunder et Lascar	329
Beurre ; recherche des anti- septiques, par M. Vollhase	120

Pages	Pages
Beurre de coco ; son alcoo- lyse et sa composition, par M. Elsdon	238
Bibliographie ; Introduction à la chimie des complexes, par MM. Urbain et Sénéchal	40
—; Traité de chimie minérale, par Erdmann	42
—; Notions de chimie organi- que, par Mouren	43
—; Table des principaux com- posés organiques classés par point de fusion, par Kempf	43
—; L'additivité des propriétés diamagnétiques et son utiliza- tion dans la recherche des constitutions, par Pascal	44
—; Der hentige Stand der System von Pflanzen-alkaloiden, par Bauer	86
—; Les laboratoires sidérurgi- ques, par Ledebur et Heike	87
—; Les conserves de tomates, par Carles	87
—; Les méthodes de la chimie organique, par Weyl	123
—; Les catalyseurs biochimiques dans la vie et dans l'indus- trie, par Efront	124
—; The year book of pharmacy	125
—; Handbuch der Arbeitsmetho- den in der anorganische Chemie, par Stähler	165
—; Guide du consommateur, par Nuss	166
—; Agenda Lumière-Jougla	166
—; Problemas de quimica practica, par Nogueras	166
—; L'industrie de l'azote atmo- sphérique, par Tobiansky	203
—; L'apprêt des tissus de laine peignée, par Lagache	204
—; Tables de corrections alcoo- métriques, par Dujardin	204
—; Fabrication et raffinage des huiles végétales, par Fritsch	205
—; Annuaire de la station agro- nomique de Gembloux	206
—; Annuaire du bureau des longitudes	206
—; Chimie analytique qualita- tive et quantitative, par de Koninek	245
—; La fermentation alcoolique, par Harden	246
—; Kurzes Lehrbuch der orga- nischen Chemie, par Bern- thsen	246
—; Les huiles essentielles, par Gildemeister	247
—; Le paramagnétisme appli- qué à l'étude des sels métal- liques, par M. Feytis	247
—; Relations entre la constitu- tion chimique et la coloration des corps organiques, par Meyer	247
—; Les pierres précieuses, par Escard	285
—; La cémentation de l'acier, par Giolitti	285
—; Radiations visibles et invi- sibles, par Thompson	286
—; Textbook of chemistry, par Noyes	287
—; Bulletin Roure-Bertrand	287
—; Les nouveautés chimiques pour 1914, par G. Poulenc	324
—; Der Nachweis organischer Verbindungen, par Rosen- thaler	325
—; Annuaire des industries chimiques	325
—; Guide pratique de l'urologi- ste, par M. Poudra	326
—; Les anomalies de l'urine; leur recherche simplifiée et leur signification	327
Bichromate de sodium ; sa solubilité dans l'alcool, par M. Reimtzter	203
Bismuth (sous-nitrate de) ; recherche du plomb, par M. Guérin	335
Boules de gomme (recher- che de la gélatine dans les), par M. Durier	108
Brai d'huile minérale ; sa recherche dans les résidus de distillation des graisses, par M. Marcusson	85
Brais ; leur recherche dans les asphaltes, par MM. Hal- phen et Spiess	137
—; détermination de leur point de ramollissement, par M. Klinger	346
Brome ; son dosage dans les boues et les eaux minérales, par M. Kaschinsky	82
—; son dosage en présence du chlore, par MM. Gooch et Blumenthal	162
Bronzes ; leur analyse, par M. Bertiaux	6
—; dosage du zinc par volati- lisation, par M. Rose	279
Cadmium ; sa séparation d'a- vec le zinc, par MM. Tread- well et Guitermann	115
Café ; sa teneur en humidité, par M. Hodgson	318
Caféine ; son dosage dans la kola et ses préparations, par M. François	153
—; même sujet, par M. Gori	202
Calcium ; son dosage volu- métrique, par M. Doring	230
—; même sujet, par M. Fox	323
Camphre ; son dosage dans	

Pages	Pages		
l'alcool camphré, par M. Jumeau	66	japonais peu connu : « <i>le Cho-Yu</i> », par M. Hutin	300
Caoutchouc ; son dosage dans le caoutchouc brut, par MM. Marquis et Heim	15	Conférence internationale du froid	125
— ; même sujet, par M. Pontio	60	Congrès du froid à Reims en 1914	206 et 287
— ; dosage du soufre, par M. Deussen	121	Cuirs ; dosage de l'acidité, par M. Nicolardot	250
Carbone ; son dosage dans l'acier, par M. John	110	Cuivre ; sa séparation d'avec le tungstène et le molybdène, par M. Treadwell	27
— ; son dosage dans les pyrites, par M. Lepsøe	228	— ; titrage des sels de cuivre à l'aide du trichlorure de titane, par M. Moser	77
— ; son dosage dans les matières organiques, par MM. Hart et Voo	346	— ; son dosage électrolytique dans des solutions contenant de l'acide nitrique, par MM. Gilchrist et Cumming	184
Cascara ; dosage des oxyméthylanthraquinones, par M. Daels	177	— ; son dosage par l'hypophosphite de sodium, par M. Hannus	228
Cendres ; leur dosage, par M. Isnard	104	— ; même sujet, par M. Windisch	228
Charbon ; dosage de l'humidité, par MM. Huntly et Coste	29	— ; dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les cuivres industriels, par M. Brownson	278
— ; même sujet, par M. Schlapfer	342	Digitonine ; ses réactions, par M. Reichard	122
Charcuterie (recherche de la viande de cheval dans les produits de la), par M. Vila	72	Diphénylbenzidine ; sa substitution à la diphenylamine dans la recherche des oxydants, par MM. Marquoyrol et Muraour	174
Chaux ; dosage de la chaux vive en présence de la chaux hydratée, par M. Weissenberger	163	Dragées ; dosage de l'amidon, par M. Auguet	70
Chicorée ; sa teneur en humidité, par M. Hodgson	348	Eaux ; dosage du brome et de l'iode dans les eaux minérales, par M. Kaschinsky	80
Chlorates ; leur dosage au moyen du bleu de méthylène, par M. Atack	27	— ; emploi de la fluoresceïne pour la recherche des communications des sources avec les cours d'eau, par M. Diénert	107
Chlore ; dosage du brome en sa présence, par MM. Gooch et Blumenthal	162	— ; eaux naturelles contenant de l'ozone, par MM. Nasini et Porlezza	123
— ; son dosage dans les pâtes de chiffons, par M. Parkes	163	— ; dosage colorimétrique de l'acide azotique, par M. Denigès	221
Chlorures de carbone ; leurs propriétés et leur emploi en analyse chimique, par M. Goving-Scopes	189	— ; emploi du néphélomètre pour leur analyse, par M. Diénert	249
Chrome ; son dosage volumétrique en présence du fer, par M. Kurtenacker	277	— ; dosage de l'acide carbonique libre, par MM. Fresenius et Grünhut	273
Cobalt ; son dosage en présence du nickel, par M. Hallett	77	— ; le fluor dans les eaux douces, par MM. A. Gautier et Clausmann	304
Colorants (matières) ; identification de faibles proportions de matières colorantes par oxydation avec le brome, par A. Mathewson	83	— ; le fluor dans les eaux minérales, par MM. A. Gautier et Clausmann	333
Combustibles ; dosage de l'eau dans les combustibles solides et liquides, par M. P. Schlapfer	342	Échantillons (prélèvement des)	186
Concours pour la découverte d'un procédé permettant de reconnaître les huiles d'olive désodorisées	247	— ; même sujet, par M. Wiess	187
Condiments ; un condiment		— ; même sujet, par M. Nissenson	188

Pages		Pages
	Etain , son titrage dans les solutions de chlorure stanneux, par MM. Fichter et Müller	
26	— ; dosage du chlorure stanneux par le bleu de méthylène, par M. Attack	
27	— ; sa séparation d'avec le tungstène par électrolyse, par M. Treadwell	
162	Farine ; dosage de la cellulose et recherche du degré de blutage, par M. Lindet	
294	Fer ; analyse de ses minerais, par M. Stratton	
157	— ; dosage du phosphore, par MM. C. et N. Ridsdale	
160	— ; analyse de ses minerais, par M. Hintz	
225	— ; sa séparation d'avec l'aluminium, par M. Borck	
340	— ; son dosage dans les minerais, par M. Frésenius	
338	Ferro-manganèse ; dosage du manganèse, par M. Crook	
179	Fibres ; leur identification, par M. Dreaper	
36	Fluor ; sa présence dans les réactifs, par M. Carles	
104	— ; son dosage dans les minerais de zinc, par M. Scheider	
114	— ; sa proportion dans les eaux douces, par MM. A. Gautier et Clausmann	
301	— ; sa proportion dans les eaux minérales, par MM. A. Gautier et Clausmann	
333	Fontes ; dosage du manganèse, par M. Crook	
179	Gallium ; sa présence dans les aluminiums du commerce, et sa séparation, par MM. Boulanger et Bardet	
14	Gaz ; appareils pour leur analyse, par M. Mauguin	
219 et 298	Gélatine ; sa recherche dans les boules de gomme, par M. Durier	
108	Glycérophosphate de chaux ; son essai, par MM. François et Boismenu	
335	Glycocolle (nouvelles réactions du), par M. Chelle	
67	Glycyrrhizine ; son dosage dans les bonbons et le suc de réglisse, par M. Durier	
222	Gomme ; recherche de la gélatine dans les boules de gomme, par M. Durier	
108	Graisses ; recherche du brai d'huile minérale dans les résidus de distillation des graisses, par M. Marcussen	
85	— ; recherche des antiseptiques, par M. Vollhase	
120	Guanos ; analyse de guanos d'extraction récente, par M. Hutin	
	Huile de lin ; recherche de ses falsifications, par MM. Elsdon et Hawley	332
	Huiles d'éclairage ; détermination de leur viscosité, par M. Heitchen	235
	Humidité ; son dosage par les différentes méthodes, par MM. Huntly et Coste	38
	Hydrosulfites ; leur analyse, par MM. Bosshard et Grob	29
	Hyposulfites ; leur recherche et leur dosage dans les sulfites, par M. Bodnar	24
	Iode ; son dosage dans les boues et les eaux minérales, par M. Kaschinsky	229
	— ; causes d'erreur dans son dosage, par M. Leclère	80
	— ; son dosage dans les extraits médicamenteux, par M. Lormand	263
	— ; sa récupération dans les résidus ayant servi à l'analyse iodométrique, par M. Gill	318
	Kola ; dosage de la caféine, par M. François	344
	— ; dosage de la caféine et de la théobromine, par M. Gori	153
	Lait ; analyse des laits altérés, par M. Gascard	202
	— ; recherche de l'acide nitrique, par M. Barth	57
	— ; recherche des nitrates et des nitrites, par MM. Elsdon et Sutcliffe	202
	— ; recherche et dosage de l'acide benzoïque, par M. Hinks	313
	— ; emploi de l'hydrate d'alumine comme précipitant des protéines pour le dosage du lactose, par MM. Welker et Marsh	319
	— ; laits dont le sérum présente une refraction anormale par M. Melrae	322
	Laitons ; leur analyse, par M. Bertiaux	344
	Lipoïdes ; leur dosage dans le sérum sanguin, par MM. Grimbert et Laudat	6
	Lygosine , nouvel indicateur, par M. Ferencz	266
	Magnésium ; son dosage, par M. Hissen	232
	— ; son dosage volumétrique, par M. Fox	86
	Maillechorts ; leur analyse, par M. Bertiaux	323
	Malt (extraits de) ; détermination de leur pouvoir diastasi- que, par M. Monnier	6
		54

Pages	Pages
Manganèse ; son titrage volumétrique dans les roches, scories, minerais, etc, par MM. Metzger et Marrs	77
— ; analyse de ses minerais, par M. Stratton	157
— ; son dosage dans les minerais, les ferro-manganèses, les fontes, etc, par M. Crook	179
Matières organiques ; leur destruction par le procédé Kjeldahl, par M. Carpiaux .	97
Mercure ; son dosage à l'état métallique, par M. Duccini .	273
Minerais ; leur réfractionnage .	186
— ; même sujet, par M. Wiess .	187
— ; même sujet, par M. Nissen-sou .	188
Monazite ; son analyse, par M. Johnstone	339
Néodyme ; sa séparation quantitative d'avec le titane, le glucinium, l'uranium, le baryum et le zirconium, par MM. Smith et James	111
Nickel ; son dosage en présence du cobalt, par M. Hallett	77
— ; son dosage colorimétrique rapide, par W. Lindt	275
— ; son dosage par la diméthylglyoxime, par M. Brunck	311
Niobium ; sa séparation d'avec le tantalum, par MM. Meimberg et Winzer	75
Nitrocelluloses ; dosage de l'azote, par MM. Koehler, Marquoyrol et Lorientte	129
— ; leur teneur en acide sulfurique et leur stabilité, par M. Piest	281
Noix vomique ; dosage des alcaloïdes, par M. Azadian .	242
Or ; réactions colorées de ses sels; recherche de traces d'or au moyen de la paraphénylène-diamine, par M. Saul	117
— ; son dosage volumétrique, par M. Lenher	224
Oxyde de carbone ; son dosage par l'oxyde jaune de mercure, par MM. Moser et Schmid	231
Oxyméthylanthraquinones ; leur dosage dans la rhubarbe, le sené et le cascara, par M. Daels	177
Papier ; évaluation de sa qualité, par M. Keenan	39
— ; dosage du chlore dans les pâtes de chiffons, par M. Parkes	163
Palladium ; son dosage et sa séparation d'avec le cuivre	
et le fer, par MM. Wunder et Thuringer	276
Phénylalanine (réactions caractéristiques de la), par M. Chelle	109
Phosphate disodique ; sa réduction par le courant alternatif, par MM. Wenger et Heinen	209
Phosphates ; action du citrate d'ammonium sur les phosphates mono, bi et tricalciques, par MM. Warynski et Langel	1
— ; sur le noircissement du phosphate ammoniaco-magnésien, par M. Giral Pereira	284
Phosphore ; son dosage dans les aciers au vanadium, par M. Hogmaier	21
— ; son dosage dans le fer et l'acier, par MM. C. et N. Ridsdale	160
Plomb ; sa recherche dans le sous-nitrate de bismuth, par M. Guérin	335
Plomb ; dosage de son peroxyde par la méthode Lux, par M. Ipiens	227
— ; son dosage, par MM. Milbauer et Sivnicka	316
Poids spécifique (sur un cas particulier de), par M. Hyde	75
Potassium ; sa recherche par l'acide tartrique, par M. Reckleben	28
— ; son dosage par la méthode au nitrite de cobalt, par M. Mac Dougall	28
Prix proposés par la Société chimique de France en 1914	127
— proposés par la Société industrielle d'Amiens	167
Pyrites ; dosage du soufre, par M. Martin	106
— ; dosage du soufre dans les pyrites grillées	228
— ; dosage du carbone, par M. Lepsée	228
— ; dosage du soufre, par M. Sznajder	280
Pyrogallol ; ses réactions, par M. Glucksman	123
Quinquina ; identification de ses alcaloïdes, par M. Watson	347
Réglisse (suc de); dosage de la glycyrrhizine, par M. Durier	222
Rhubarbe ; dosage des oxyméthylanthraquinones, par M. Daels	177
Riz ; dosage du talc ou de	

Pages	Pages		
corps analogues, par M. Jones	280	— ; son dosage dans les pyrites grillées	228
Ruhemann (réaction de) pour la recherche des peptides et des acides aminés, par M. Denigès	176	— ; son dosage dans les résidus de pyrite, par M. Sznajder	280
Saccharine ; sa recherche dans les aliments, par M. Karas	120	Tantale ; sa séparation d'avec le niobium, par MM. Meimberg et Winzer	75
— ; (nouvel édulcorant analogue à la) ; le suessoel, par M. Palet	337	Terres ; dosage des éléments solubles, par M. Hutin	239
Safran ; recherche de ses falsifications au moyen de l'acide phosphomolybdique, par M. Verda	317	Théobromine ; son dosage dans la noix de kola, par M. Gori	202
Salicylate de soude ; recherche des chlorures, par M. Bohrisch	85	Titane ; son dosage par titrage au bleu de méthylène, par MM. Neumann et Murphy	181
Sang ; dosage de l'urée, par MM. Hugouenq et Morel	68	— ; son dosage colorimétrique, par MM. Lenher et Grawford	304
— ; même sujet, par M. Fréjacque	69	Tungstène ; sa séparation d'avec l'étain par électrolyse, par M. Treadwell	162
— ; dosage des lipoides, par MM. Grumbert et Laudat	266	Urée ; son dosage dans le sang, par MM. Hugouenq et Morel	68
Sanguinaire ; dosage des alcaloïdes, par MM. Homerberg et Béringer	282	— ; même sujet, par M. Fréjacque	69
Saponine ; sa recherche dans les boissons moussues, par M. Campos	289	Urine ; recherche du formol, par M. Burnam	86
Savons (recherche des silicates solubles dans les), par M. Isnard	98	— ; recherche de l'acide picrique, par M. Isnard	100
— ; dosage de l'alcali libre, par MM. Bosshard et Hugzenberg	322	— ; recherche des pigments biliaires, par M. Travaille	176
— ; même sujet, par M. Heermann	322	— ; dosage de l'acétone, par M. Sobel	283
Scories Thomas ; influence de la silice soluble sur le dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate, par M. Popp	78	Vanilline ; son essai, par M. Lehmann	283
Sélénium ; son dosage par M. J. Meyer	272	Viande de cheval ; sa recherche dans les produits de la charcuterie par les sérums précipitants, par M. Vila	72
Sené ; dosage des oxyméthylanthraquinones, par M. Daels	177	Vin ; dosage de l'acide sulfurique, par M. von den Heide	37
Silice ; sa solubilité et son insolubilisation en solution acide, par MM. Wunder et Suleimann	45	— ; dosage de l'extrait sec, par M. Malvezin	62
Soja hispida ; (composition et valeur alimentaire des germes frais d'), par M. Molliex	217	— ; dosage de l'acide tartrique par volumétrie physico-chimique, par M. Duboux	89
Soufre ; son dosage volumétrique, par M. Martin	106	— ; dosage de l'extrait sec, par M. Njegovan	323
— ; son dosage dans le caoutchouc, par M. Deussen	121	Zinc ; dosage du fluor dans ses minerais, par M. Scheider	114
Suessoel ; nouvel édulcorant analogue à la saccharine, par M. Palet	337	— ; sa séparation d'avec le cadmium, par MM. Treadwell et Guitermann	115
		— ; recherche qualitative des métaux du groupe du zinc, par MM. Lee, Uhlinger et Amon	115
		— ; son dosage par volatilisation dans les bronzes, par M. Rose	279

TABLE DES AUTEURS

Pages	Pages
AGULHON et BERTRAND. Dosage de quantités extrêmement faibles d'acide borique dans les substances organiques. 170 et	BOSSHARD et HUGGENBERG. Dosage de l'alcali libre dans les savons 320
211	BLOUANGER et BARDET. Présence du gallium dans les aluminiums du commerce et sa séparation 14
AMON, LEE et UHLINGER. Recherche qualitative des métaux du groupe du zinc. 115	BROWNSON. Dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les cuivres industriels 278
ATACK. Dosage du chlorure stanneux et des chlorates par le bleu de méthylène. 27	BRUNCK. Dosage du nickel par la diméthylglyoxime 311
AUGUET. Dosage de l'amidon et de la dextrine dans les dragées 70	BURNAM. Recherche du formol dans l'urine 86
AZADIAN. Dosage des alcaloïdes dans la noix vomique. 242	BUSVOLD. Dosage des nitrites. CAMPOS. Recherche de la saponine dans les boissons moussieuses 289
BARDET et BOULANGER. Présence du gallium dans les aluminiums du commerce et sa séparation 14	CARLES. Le fluor dans les réactifs 101
BARENDRECHT. Dosage de l'alcool dans les solutions très diluées 118	CARPIAUX. Destruction des matières organiques par le procédé Kjeldahl 97
BARTH. Recherche de l'acide nitrique dans le lait 202	CHELLE. Nouvelles réactions de l'alanine et du glycocholle. — Réactions de la phénylalanine 109
BERINGER et HOMERBERG. Dosage des alcaloïdes dans la sanguinaire. 282	CLAUSMANN et A. GAUTIER. Le fluor dans les eaux douces. — Le fluor dans les eaux minérales 301 333
BERTIAUX. Analyse des bronzes, maillechorts et laitons 6	COSTE et HUNTLY. Dosage de l'humidité 92
— Dosage de l'antimoine et de l'arsenic dans les plombs antimonieux et les alliages anti-friction 49	CROOK. Dosage du manganèse dans les minerais, les ferro-manganèses, les fontes, etc. 179
BERTRAND et AGULHON. Dosage de quantités extrêmement faibles d'acide borique dans les substances organiques. 170 et	CUMMING et GILCHRIST. Dosage électrolytique du cuivre dans les solutions contenant de l'acide nitrique 184
211	CZOCHRALSKI. Analyse de l'aluminium 155
BLUMENTHAL et GOOCH. Dosage du brome en présence du chlore. 162	DAELS. Dosage des oxyméthyl-anthraquinones dans la rhubarbe, le séné et le cascara. 177
BODNAR. Recherche et dosage de traces d'hyposulfites dans les sulfites 229	DENIGÈS. Réaction microchimique de l'acide sulfurique. — Recherche microchimique des arsénates en présence de grandes quantités de chlorures 105
BOHRISCH. Recherche des chlorures dans le saheylate de soude 85	— Réaction de Ruhemann pour la recherche des peptides et des acides aminés 176
BOISMENU et FRANÇOIS. Essai du glycérophosphate de chaux. 335	— Préparation du réactif hydrostrychnique pour le do-
BONO. Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool. 82	
BORCK. Procédé facile de séparation du fer d'avec l'aluminium 310	
BOSSHARD et GROB. Analyse des hydrosulfites 24	

Pages		Pages
	sage colorimétrique de l'acide azotique dans les eaux . . .	
221	DEUSSEN. Dosage du soufre dans le caoutchouc . . .	335
421	DIEBEL, EHRENBURG et VECKENSTEDT. Dosage des substances organiques dans les argiles . . .	69
38	DIÉNERT. Emploi de la fluorescéine pour la recherche des communications des sources avec les cours d'eau. — Nouveau néphelomètre . . .	338
107	DORING. Dosage volumétrique du calcium . . .	273
249	DREAPER. Identification des fibres d'origine animale et végétale . . .	57
230	DUBOUX. Dosage de l'acide tartrique par volumétrie physico-chimique . . .	301
36	DUCCINI. Dosage du mercure à l'état métallique . . .	303
89	DURIER. Dosage de la gélatine dans les boules de gomme. — Dosage de la glycyrrhizine dans les bonbons et le suc de réglisse . . .	333
273	EHRENBURG, DIEBEL et VECKENSTEDT. Dosage des substances organiques dans les argiles . . .	184
408	ELSDON. Alcoolyse et composition du beurre de coco . . .	344
222	ELSDON et HAWLEY. Recherche des falsifications de l'huile de lin . . .	284
38	ELSDON et SUTCLIFFE. Nitrates et nitrites dans le lait . . .	123
238	EYNDHOVEN. Dosage de l'ammoniaque et de l'azote . . .	333
235	FELD. Dosage de polythionate en présence d'hyposulfite et d'acide sulfureux . . .	162
313	FERBER et MULLER. Dosage iodométrique de l'acide persulfurique . . .	202
417	FERENEZ. Dioxydibenzalacétone ou lygosine, nouvel indicateur . . .	489
161	FIGHTER et MULLER. Dosage de l'étain dans les solutions de chlorure stanneux . . .	189
80	FISCHL. Dosage alcali-acidimétrique de l'alumina et acidimétrie de l'acidité libre dans les sels d'aluminium . . .	304
232	FOX. Dosage volumétrique du calcium et du magnésium . . .	150
26	FRANÇOIS. Appareil à épuisement continu . . .	21
79	— Dosage de la caféine dans la noix de kola et ses préparations . . .	266
323	FRANÇOIS et BOISMENU. Essai	24
19	du glycérophosphate de chaux . . .	273
153	FRÉJACQUE. Dosage de l'urée dans le sang . . .	302
	FRÉSENUS. Dosage du fer dans les minerais . . .	77
	FRÉSENUS et GRUNHUT. Dosage de l'acide carbonique libre dans les eaux . . .	
	GASCARD. Analyse des laits altérés . . .	
	GAUTIER (A) et CLAUSMANN. Le fluor dans les eaux douces — Le fluor dans les eaux minérales . . .	
	GILCHRIST et CUMMING. Dosage électrolytique du cuivre dans les solutions contenant de l'acide nitrique . . .	
	GILL. Récupération de l'iode dans les résidus de dosages iodométriques . . .	
	GIRAL-PEREIRA. Sur le noircissement du phosphate ammoniac-magnésien . . .	
	GLUCKSMANN. Réactions du pyrogallol . . .	
	GOOCH et BLUMENTHAL. Dosage du chlore en présence du brome . . .	
	GORI. Dosage de la caféine et de la théobromine dans la noix de kola . . .	
	GOVING-SCOPES. Propriétés des chlorures de carbone et leur emploi en analyse chimique . . .	
	GRANFORD et LENHER. Dosage colorimétrique du titane . . .	
	GRÉGOIRE. Préparation d'acide sulfurique exempt de combinaisons nitreuses . . .	
	GRIGNARD. Agitateur mécanique pour laboratoire . . .	
	GRIMBERT et LAUDAT. Dosage des lipides dans le sérum sanguin . . .	
	GROB et BOSSHARD. Analyse des hydrosulfites . . .	
	GRUNHUT et FRÉSENUS. Dosage de l'acide carbonique libre dans les eaux . . .	
	GUÉRIN. Recherche du plomb dans le sous-nitrate de bismuth . . .	
	GUTERMANN et TREADWELL. Séparation du cadmium d'avec le zinc . . .	
	GUYOT. Causes d'erreur dans la recherche de l'arsenic au moyen du réactif de Bougault . . .	
	HALLETT. Dosage du nickel et du cobalt . . .	
	HALPHEN et SPIESS. Recher-	

Pages	Pages		
che des brais dans les asphaltes.	137	catés solubles dans les savons	98
HLANDS. Dosage du cuivre par l'hyposphite de sodium.	228	— Recherche de l'acide picrique dans les urines	100
HAROLD W GILL. Récupération de l'iode dans les résidus de dosages iodométriques	341	— Dosage des cendres	104
HART et WOO. Dosage du carbone dans les matières organiques	346	IWANOW. Recherche qualitative de l'acide nitrique dans l'acide sulfurique	83
HAWLEY et ELSDON. Recherche des falsifications de l'huile de lin	235	JAMES et SMITH. Séparation quantitative du néodyme.	111
HEERMANN. Dosage de l'alcali libre dans les savons.	322	JANNASCH et LEISTE. Volatilisation et séparation quantitative de l'acide phosphorique	78
HEIDE (von den). Dosage de l'acide sulfurique dans le vin	37	JOHN. Dosage du carbone total dans l'acier.	110
HEIM et MARQUIS. Dosage du caoutchouc pur dans le caoutchouc brut	15	JOHNSTONE. Analyse de la monazite	339
HEINEN et WENGER. Réduction du phosphate disodique par le courant alternatif.	209	JONES. — Dosage du talc ou de corps analogues dans le riz	280
HEITCHEN. Détermination de la viscosité des huiles d'éclairage	38	JONG. Emploi de la diphenylamine pour caractériser l'acide nitrique	201
HILDT. Tube de Chenard à fractionnements multipliés par condensation adiabatique	146	JUMEAU. Dosage du camphre dans l'alcool camphré	66
HINKS. Recherche et dosage de l'acide benzoïque dans le lait et la crème.	319	KARAS. Recherche de la saccharine dans les aliments	120
HINTZ. Analyse des minerais de fer.	225	KASCHINSKY. Dosage du brome et de l'iode dans les boues et les eaux minérales.	82
HISSEN. Dosage de la magnésie.	86	KEENAN. Evaluation de la qualité du papier	39
HODGSON. Teneur en humidité du café et de la chicorée.	348	KLINGER. Détermination du point de ramollissement du brai	346
HOGMAIER. Dosage du phosphore dans les aciers au vanadium	24	KNORR. Titrage de l'acide sulfurique fumant.	83
HOMERBERG et BÉRINGER. Dosage des alcaloïdes dans la sanguinaire	282	KNUBLAUCH. Dosage de l'ammoniaque et de l'azote	35
HUGGENBERG et BOSSHARD. Dosage de l'alcali libre dans les savons	320	KÖHLER, MARQUEYROL et LORLETTE. Dosage de l'azote dans les nitrates et les nitro-celluloses.	129
HUGOUNENQ et MOREL. Dosage de l'urée dans le sang.	68	KÖLSCH. Dosage rapide de l'arsenic dans les acides sulfurique et chlorhydrique.	226
HUNTLY et COSTE. Dosage de l'humidité	29	KRAPIWIN. Procédé simple de dosage de l'ammoniaque dans les eaux résiduaires	34
HUTIN. Dosage de certains éléments solubles des terres arables	259	KURTENACKER. Dosage volumétrique du chrome en présence du fer.	277
— Un condiment japonais peu connu <i>Le Cho-Yu</i>	300	LABAT. Caractérisation de l'atropine par la réaction de Guglielmo modifiée	264
— Analyse des guanos d'extraction récente	332	LANGEL et WARYNSKI. Action du citrate d'ammonium sur les phosphates mono, bi et tricalciques.	1
HYDE. Sur un cas particulier de poids spécifique	75	LASCAR et WUNDER. Modification de la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote	329
IPIENS. Dosage du peroxyde de plomb par la méthode Lux	227	LAUDAT et GRIMBERT. Dosage des lipoides dans le sé-	
ISNARD. Recherche des sili-			

	Pages		Pages
rum sanguin	266	MARTIN. Dosage volumétrique du soufre dans les pyrites	106
LECLÈRE. Recherche de l'acide nitreux en présence de l'acide nitrique	67	MATHEWSON. Identification de faibles proportions de matières colorantes par oxydation avec le brome	83
— Causes d'erreur dans le dosage de l'iode	263	MAUGUIN. Appareil à absorption pour l'analyse des gaz	219
LEE, UHLINGER et AMON. Recherche qualitative des métaux du groupe du zinc	115	— Appareils pour l'analyse des gaz	298
LEHMANN. Essai de la vanilline	283	MEINBERG et WONZER. Séparation du niobium et du tantale	75
LEISTE et JANNASCH. Volatilisation et séparation quantitative de l'acide phosphorique	78	MELRAE. Sur le sérum de laits de rétraction anormale	344
LENIER. Dosage volumétrique de l'or	224	METZGER et MARRS. Dosage volumétrique du manganèse	77
LENIER et CRAWFORD. Dosage colorimétrique du titane	304	MEYER (J.). Dosage du sélénium	272
LEPSOE. Dosage du carbone dans les pyrites	228	MILBAUER et SRVNICKA. Dosage des oxydes supérieurs du plomb	316
LEWIN. Reaction colorée des albumines avec la trifloxime	281	MOLLEUX. Composition et valeur alimentaire des germes frais de soja hispida	217
LINDET. Dosage de la cellulose dans les farines en vue de la recherche de leur degré de blutage	294	MONNIER. Détermination du pouvoir diastase des extraits de malt	51
LINDT. Dosage colorimétrique rapide du nickel	275	MOREAU et VINET. Dosage de traces d'arsenic	214
LORINETTE, KÖHLER et MARQUEYROL. Dosage de l'azote dans les nitrates et les nitrocelluloses	129	MOREL et HUGOUNENQ. Dosage de l'urée dans le sang	68
LORMAND. Dosage de l'iode dans l'extrait concentré pour sirop iodotannique	318	MOSER. Titrage des sels de cuivre à l'aide du trichlorure de titane	77
MAC DOUGALL. Dosage du potassium par la méthode au nitrite de cobalt	28	MOSER et SCHMID. Dosage de l'oxyde de carbone par l'oxyde jaune de mercure	231
MALVEZIN. Dosage de l'extrait sec dans les vins	62	MÜLLER. Dosage iodométrique de l'acide persulfurique	80
MARCUSSON. Recherche du brai d'huile minérale dans les résidus de distillation des graisses	85	MÜLLER et FERBER. Dosage iodométrique de l'acide persulfurique	80
MARQUEYROL, KÖHLER et LORINETTE. Dosage de l'azote dans les nitrates et les nitrocelluloses	129	MÜLLER et FICHTER. Dosage de l'étain dans les solutions de chlorure stanneux	26
MARQUEYROL et MURAOUR. Substitution de la diphenylbenzidine à la diphenylamine dans la recherche des oxydants	174	MURAOUR et MARQUEYROL. Substitution de la diphenylbenzidine à la diphenylamine dans la recherche des oxydants	174
MARQUIS et HEIM. Dosage du caoutchouc pur dans le caoutchouc brut	15	MURPHY et NEUMANN. Dosage du titane par titrage au bleu de méthylène	181
MARRS et METZGER. Dosage volumétrique du manganèse	77	NASINI et PORLEZZA. Eaux naturelles contenant de l'ozone	123
MARSH et WELKER. Hydrate d'alumine employé comme précipitant des protéines pour le dosage du lactose dans le lait	322	NEUMANN et MURPHY. Dosage du manganèse par titrage au bleu de méthylène	181
		NICOLARDOT. Dosage de l'acidité des cuirs	250
		NISSENSON. Echantillonnage des minerais	188
		NJEGOVAN. Dosage de l'extrait sec dans le vin	323

Pages		Pages
	NORTH. Essai de l'acide hypo-phosphoreux	79
	CECHNER DE CONINCK. Caractérisation de l'acide urique par la réaction de la murexide	152
	PALET. Nouvel édulcorant analogue à la saccharine : le <i>sucessoel</i>	337
	PARKES. Dosage du chlore dans les pâtes de chiffons	163
	PETIT. Recherche de traces d'aluminium	150
	PFEIFFER. Emploi de l'acide picrique pour filtrer les liquides	322
	PIEST. Teneur des nitrocelluloses en acide sulfurique et leur stabilité	281
	PONTIO. Dosage de la gomme pure dans le caoutchouc brut	60
	POPP. Influence de la silice soluble dans le dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate	78 et 419
	PORLEZZA et NASINI. Eaux naturelles contenant de l'ozone	423
	RECKLEHEN. Recherche du potassium par l'acide tartrique	28
	REICHARD. Réactions de la digitonine	422
	REIMITZER. Solubilité du bichromate de sodium dans l'alcool	203
	RIDSDALE (C. et N.). Dosage du phosphore dans le fer et l'acier	160
	ROBIN. Caractérisation de l'acide benzoïque en présence des phénols et de l'acide salicylique	265
	ROSE. Dosage du zinc par volatilisation dans les bronzes	279
	SANDER. Emploi de l'acide picrique comme substance type pour l'alcalimétrie et l'iodométrie	232
	— Dosage de l'acide sulfureux libre en présence de l'hypo-sulfite et de l'acide sulfurique	234
	SAUL. Réactions colorées des sels d'or	117
	SCHIEDER. Dosage du fluor dans les minerais de zinc	414
	SYDNEY J. JOHNSTONE. Analyse de la monazite	339
	SCHLAPFER. Dosage de l'eau dans les combustibles solides et liquides	342
	SCHMID et MOSER. Dosage de l'oxyde de carbone par l'oxyde jaune de mercure	231
	SIVNICKA et MILBAUER. Dosage des oxydes supérieurs du plomb	316
	SLIEZEWICKZ. Dosage de l'azote organique	54
	SMITH et JAMES. Séparation quantitative du néodyme	411
	SOBEL. Dosage de l'acétone dans l'urine	283
	SPIESS et HALPHEN. Recherche des brais dans les asphaltes	137
	STOIZENBERG. Appareil pour déterminer les points de fusion à basse température	74
	STRATTON. Analyse des minerais de fer et de manganèse	157
	SLEIMANN et WUNDER. Solubilité et insolubilisation de la silice en présence des acides	45
	SUTCLIFFE et ELSDON. Nitrates et nitrites dans le lait	313
	SYDNEY J. JOHNSTONE. Analyse de la monazite	339
	SZNADJER. Dosage du soufre dans les résidus de pyrite	280
	THURINGER et WUNDER. Dosage du palladium et sa séparation d'avec le cuivre et le fer	276
	TONINELLI. Réaction spécifique de l'alcool éthylique permettant de l'identifier en présence de l'aldéhyde, de l'acétone, de l'alcool méthylique, etc.	169
	TRAVAILLE. Recherche des pigments biliaires dans l'urine	176
	TREADWELL. Séparation du cuivre d'avec le tungstène et le molybdène	27
	— Séparation de l'étain et du tungstène par électrolyse	162
	TREADWELL et GUTERMANN. Séparation du cadmium d'avec le zinc	115
	UHLINGER, LEE et AMON. Recherche qualitative des métaux du groupe du zinc	115
	VAN GIFFEN. Recherche de l'acide cyanhydrique	317
	VECKENSTEDT, EHRENBERG et DIEBEL. Dosage des substances organiques dans les argiles	38
	VERDA. L'acide phosphomolybdique pour déceler les falsifications du safran	317
	VIGREUX. Appareil pour la distillation dans le vide des corps qui attaquent le verre	220
	— Moyen pratique de construire un tube de Dewar	293
	VILA. Recherche de la viande	

Pages	Pages		
de cheval dans les produits de la charcuterie	72	WIESS. Sur l'échantillonnage des minerais.	187
VINET et MOREAU. Dosage de traces d'arsenic.	214	WINDISCH. Dosage de cuivre par l'hypophosphite du so- dium	228
VOLLHASE. Recherche des an- tiseptiques dans les aliments,	120	WINZER et MEIMBERG. Sépa- ration du niobium et du tan- tale	75
WARYNSKI et LANGEL. Ac- tion du nitrate d'ammonium sur les phosphates mono, bi et tricalciques	1	WOO et HART. Dosage du carbone dans les matières organiques	346
WATSON. Nouvel essai pour identifier les alcaloïdes du quinquina	347	WUNDER et LASCAR. Modifi- cation à la méthode de Kjeld- hal pour le dosage de l'a- zote dans les substances or- ganiques.	329
WEISSENBERGER. Dosage de la chaux en présence de la chaux hydratée.	163	WUNDER et SULEIMANN. Solubilité et insolubilisation de la silice en présence des acides.	45
WELKER et MARSH. Hydrate d'alumine employé comme précipitant des protéines pour le dosage du lactose dans le lait.	322	WUNDER et THURINGER. Dosage du palladium et sa séparation d'avec le cuivre et le fer.	279
WENGER et HEINEN. Réduc- tion du phosphate disodique par le courant alternatif.	209		