

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNÉOUD & 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 :

BAYRAC.
M. BOYMOND.
CAMPREDON.
CLUSS.
H. CORMINŒUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.
F. DUPONT.
FRADISS.

CH. FRANCHE.
GAROLA.
GESCHWIND.
A. GIRARD.
ED. GOUTAL.
F. JEAN.
KJELDAHL.
LASNE.
G. A. LE ROY.
LINGRAND.

MAGNIER de la SOURCE
MENOZZI.
MERCIER.
A. MIGNOT.
DE MOLINARI.
MONTPELLIER.
PELLET
PEYTOUREAU.
PORTES.
POZZI-ESCOLT.
DE ROCHEFONTAINE.

SCHIRMER.
SELLIER.
SIDERSKY.
SOREL.
TRILLAT.
P. TRUCHOT.
VANDEVYVER.
VICARIO.
WILLENZ.
WOLFF.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

Ex-Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.

QUATRIÈME ANNÉE — TOME QUATRIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1899

ERRATA

Dans le numéro de juin, page 197, par suite du déplacement du signe =, l'équation qui se trouve à la sixième ligne a été mal reproduite ; il y a lieu de la rétablir comme suit :

$$\frac{n \times 1.8 \times 22 \times 1000}{30 \times 37 \times 1.9774} = \frac{n \times 1.8 \times 0.3 \times 1000}{50} = n \times 10.8$$

Dans le même numéro, page 207, la ponctuation de la 3^e ligne du dernier alinéa doit être rétablie comme suit :

« leur partie supérieure dans un tube de verre C: chacun d'eux est »

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1899

A NOS LECTEURS

Nous ne voulons pas laisser passer le commencement de la nouvelle année dans laquelle nous venons d'entrer sans présenter à nos lecteurs, en même temps que nos meilleurs souhaits, l'expression de notre reconnaissance pour la confiance qu'ils ont bien voulu nous témoigner. Nos vœux et nos remerciements s'adressent à nos anciens et fidèles lecteurs, ainsi qu'aux abonnés de la Revue de chimie analytique, auxquels M. Dubaete nous a priés de faire le service des Annales, au moment où de nouvelles occupations professionnelles ne lui permettaient plus de consacrer son temps à la confection de son journal.

Il ne nous convient pas de faire ici l'éloge du Recueil que nous dirigeons et qui est désormais le seul organe scientifique français exclusivement consacré à la chimie analytique ; nous demandons cependant la permission de faire remarquer qu'un journal doit être considéré comme ayant une valeur incontestable lorsque, dans le cours d'une année, il publie 49 articles originaux ; en outre de ces 49 travaux originaux, nous avons analysé, pendant l'année 1898, 96 articles empruntés aux publications françaises et 185 travaux publiés dans les journaux de tous les pays du monde.

Sans parler de l'augmentation considérable du tirage résultant du fusionnement des Annales avec la Revue de chimie analytique, nous constatons avec plaisir le succès toujours croissant de l'organe que nous avons fondé dans le but d'instruire les chimistes de tout ce qui paraît en France ou à l'étranger concernant la chimie analytique ; ce succès constitue pour nous un encouragement précieux, en même temps qu'il stimule notre zèle et nous pousse à chercher le moyen de perfectionner, s'il est possible, l'œuvre que nous avons entreprise.

Le succès dont nous venons de parler, nous le devons à nos dévoués collaborateurs, ainsi qu'à ceux qui ont bien voulu se faire les vulgarisateurs de notre Recueil ; nous remercions les uns et les autres, et nous les prions de nous continuer leur précieux concours.

Nous répétons aujourd'hui ce que nous avons déjà dit, à savoir que

nous serons très heureux d'ouvrir les colonnes de ce journal à tous les chimistes qui voudront bien nous adresser soit un travail original, soit quelques observations sur les méthodes d'analyse qu'ils auront expérimentées.

X. ROCQUES,
Secrétaire de la rédaction.

C. CRINON,
Directeur.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la détermination de la densité des corps pulvérulents

Par M. VANDEVYVER

Répétiteur à l'Université de Gand.

Dans le numéro 11 des *Annales de chimie analytique* de l'année 1898, M. E. Lenoble donne, pour la détermination de la densité des corps pulvérulents, une nouvelle méthode qui, tout en étant ingénieuse, me paraît bien longue ; en outre, elle me semble devoir introduire des erreurs que le mode opératoire employé laisse passer inaperçues.

En effet, si, dans le résultat final :

$$D = \frac{d(p_1 - p_2) - a(p_4 - p_5)(1)}{(p_1 - p_2) - (p_4 - p_5)}$$

ou : $D = \frac{dm - a}{m - 1}$, en posant $m = \frac{p_1 - p_2}{p_4 - p_5}$

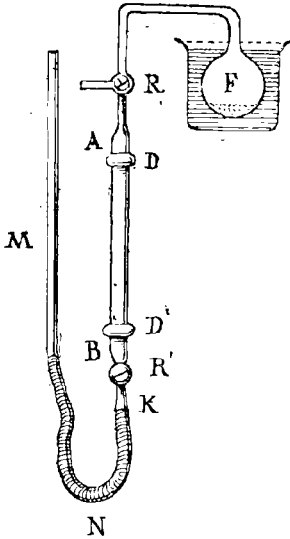
une série d'inconnues ont disparu par l'élimination algébrique, il n'en est pas moins vrai qu'en réalité ces inconnues jouent un rôle très actif : car, de leurs variations dépendent en grande partie les valeurs de p_1 , p_2 , p_3 et p_4 , qui, en apparence, interviennent seules dans la valeur de D .

D'autre part, je crois qu'en pratique, on doit chercher à restreindre et à simplifier autant que possible les opérations, afin de diminuer d'autant plus les chances d'erreur.

Partant de là, je crois utile de signaler aux lecteurs des *Annales* un travail paru récemment dans le *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de Belgique* et intitulé : *Appareil pour la mesure de la densité des substances pulvérulentes*, par M. G. I. W. Bremer.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 363.

En principe (1), l'appareil se compose d'un flacon à densité F, de volume V, maintenu à une température constante et relié à un manomètre à mercure MNKD.



R est un robinet à trois voies, R' un robinet simple, N un tube en caoutchouc, permettant de rendre le tube M mobile, et enfin D et D' sont des indices qui se placent à volonté à un endroit ou l'autre du tube AB.

Le manuel opératoire est simple : On tourne le robinet R, de façon à faire communiquer le tube et le flacon avec l'air atmosphérique extérieur, et l'on soulève le tube M, pour faire affleurer le mercure en D.

On ferme le robinet R, et l'on abaisse M, jusqu'à ce que le mercure arrive en D'. On note la différence de niveau h de la colonne de mercure dans ces deux positions.

Si le volume v , compris entre D et D', est connu et si H est la pression barométrique à l'instant de l'opération, on a, en vertu de la loi de Mariotte :

$$VH = (V + v) (H - h).$$

On place ensuite dans le flacon le corps de poids déterminé p , mais de volume inconnu x , et, en recommençant les mêmes opérations, on obtient cette fois :

$$(V - x)H' = (V + v - x)(H' - h')$$

De ces deux équations, on tire sans peine :

$$x = v \left(\frac{H}{h} - \frac{H'}{h'} \right)$$

et si, comme d'habitude, $H = H'$, on a :

$$x = v \frac{H(h' - h)}{hh'}$$

d'où finalement la densité :

$$d = \frac{p}{x} = \frac{phh'}{vH(h' - h)}.$$

Les différences de hauteur h et h' sont obtenues au moyen d'un cathétomètre ; quant au volume v , il est déterminé par le poids

(1) Pour les détails, voir t. XVII, p. 263 du Recueil cité.

du mercure compris entre les index. (On laisse écouler par le robinet R'.)

L'appareil, ainsi que l'indiquent les opérations citées par l'auteur, semble donner des résultats très satisfaisants.

On peut, du reste, et c'est là un avantage, augmenter la sensibilité en faisant varier le volume de v par le déplacement des index D et D'.

Enfin, comme le fait très bien observer M. Bremer, on peut mesurer la densité sans être obligé de sacrifier l'échantillon sur lequel on opère, en l'immergeant dans un liquide quelconque.

Ce voluménomètre, qui, en somme, présente assez d'analogie avec celui de Say modifié par Regnault, peut être rendu plus pratique encore, grâce à deux modifications que je vais indiquer.

1° On choisit le tube AB assez étroit et aussi régulier que possible, et on y ajoute une graduation millimétrique. Ensuite, à l'aide de quelques mesures préliminaires, et une fois pour toutes, on détermine le volume correspondant à chaque partie de l'échelle.

On évite ainsi l'évaluation du volume v par pesée, puisque cette opération est remplacée par une simple lecture; et, par conséquent, le robinet R' peut être supprimé.

2° On place une seconde échelle millimétrique fixe derrière le tube M, et, à chacune des opérations, on lit la hauteur d'affleurement du mercure sur cette échelle; par différence, on a la valeur de h sans l'intervention d'un cathétomètre.

Si l'on dispose d'une échelle graduée sur verre étamé à sa partie postérieure, comme dans le thermomètre à air de Jolly, on repère la hauteur du mercure avec une exactitude suffisante pour le degré de précision que peut donner cet appareil.

Recherche et dosage de l'huile d'arachide dans les huiles comestibles

PAR M. J. BELLIER.

De nombreux auteurs se sont occupés de la recherche de l'huile d'arachide dans les huiles comestibles. Toutes les méthodes publiées, sauf celle de Emgelen, sont des variantes de celles de Schutzemberger et de Cloëz (précipitation d'arachidate de potasse en milieu alcalin et alcoolique de titre donné) ou de Renard (extraction de l'acide arachidique des sels gras de plomb insolubles dans l'éther). La méthode chromatique d'Emgelen est excellente lorsque l'huile d'arachide est pure; elle n'est malheureusement pas applicable aux mélanges.

Les méthodes basées sur l'insolubilité de l'arachidate de potasse dans l'alcool sont longues et exigent une température voisine de 10 degrés ou plus basse, qu'on doit maintenir longtemps, lorsque la quantité d'huile d'arachide est faible. Cette température relativement basse n'est pas toujours aisément réalisable pendant un temps assez long, ce qui enlève à ces méthodes une partie de leur valeur.

La méthode de Renard est longue et délicate, insuffisamment pratique, dans tous les cas, pour qu'on puisse y soumettre, dans les laboratoires où l'on fait de nombreuses analyses d'huiles, tous les échantillons pour lesquels on ne demande qu'une analyse qualitative.

Il n'existe donc actuellement aucun procédé réellement pratique pour la recherche et le dosage de l'huile d'arachide, et il était désirable qu'une méthode simple, rapide et précise vint combler cette lacune; celle exposée ci-dessous remplit ce triple but :

1° *Recherche qualitative de l'huile d'arachide.* — Mesurer dans un gros tube en verre mince, pouvant aller sur le feu, 1 cc. de l'huile à essayer et 5 cc. de solution alcoolique de potasse contenant sensiblement 85 gr. de KOH par litre; chauffer en agitant, jusqu'à dissolution complète, et maintenir près de l'ébullition pendant 1 ou 2 minutes. Ajouter 1 cc. 5 d'acide acétique aqueux dont le titre acide correspond, sous ce volume, aux 5 cc. de potasse alcoolique employés pour la saponification. Agiter pour opérer le mélange.

On obtient ainsi une solution d'acétate de potassium et des acides gras de l'huile dans l'alcool à 70°. Faire refroidir rapidement, en agitant le tube dans de l'eau dont la température est inférieure à 20 degrés. En très peu de temps, grâce à l'acétate de potassium, l'acide arachidique et les autres acides solides de l'huile se précipitent. Lorsque le précipité paraît ne plus augmenter, ajouter 50 cc. d'alcool à 70° contenant 1 p. 100 en volume d'acide chlorhydrique; retourner le tube plusieurs fois pour opérer le mélange et placer dans de l'eau à 17-19 degrés.

Lorsque l'huile contient plus de 10 p. 100 d'huile d'arachide, l'alcool laisse un précipité d'acide arachidique plus ou moins abondant, mais toujours visible. Au-dessous de 10 p. 100, le liquide devient limpide ou à peu près; mais si, après avoir laissé le tube 1/2 heure dans l'eau à 17-19 degrés, on regarde dans son axe, on observe un nuage qui en masque le fond. Avec des huiles pures, au contraire, le fond du tube est parfaitement visible à travers le liquide très limpide.

Lorsque l'huile contient plus de 10 p. 100 d'huile d'arachide, 5 minutes suffisent pour l'essai.

En procédant ainsi, la très grande majorité des huiles d'olive pures fournissent un liquide absolument limpide, même au-dessous de 16 degrés. Avec quelques rares échantillons d'huile d'olive de Tunisie, riches en acides gras solides, avec les huiles de coton et de sésame, on peut obtenir un liquide louche après addition d'alcool à 70°. Pour distinguer ces huiles de l'huile d'arachide, laisser monter la température jusqu'à limpidité parfaite et placer dans l'eau à 17-19 degrés; une demi-heure après, les huiles d'olive, de coton et de sésame restent limpides; avec l'huile d'arachide, le louche s'est reproduit. Il ne peut, du reste, y avoir confusion qu'avec l'huile contenant au plus 5 à 6 p. 100 d'huile d'arachide.

Dosage de l'huile d'arachide. — Peser dans une fiole conique d'Erlenmeyer 5 gr. d'huile, ajouter 25 cc. de solution alcoolique de potasse contenant environ 85 gr. de KOH par litre, saponifier comme il est dit pour l'analyse qualitative, ajouter un volume d'acide acétique aqueux saturant exactement les 25 cc. de potasse employés et faire refroidir rapidement dans l'eau.

Le refroidissement rapide est important; autrement, il se forme des grumeaux d'acides gras, difficiles à redissoudre au lavage.

Après 1 heure, jeter le produit sur un filtre de 9 centim. environ de diamètre (plus grand pour l'huile d'arachide pure et quelques autres huiles). Lorsque tout le liquide est écoulé, laver avec de l'alcool à 70° contenant 1 p. 100 d'acide chlorhydrique, en ayant soin de bien diviser le précipité avec un fil de platine recourbé en U à chaque affusion d'alcool, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule du filtre ne trouble plus sensiblement en l'étendant d'eau.

L'alcool de lavage ne doit pas être à une température supérieure à 20 degrés, ni au-dessous de 15 à 16 degrés. Dans le premier cas, on pourrait dissoudre de l'acide arachidique; dans le second, le lavage serait plus long. Il ne faut pas non plus négliger de mettre 1 p. 100 d'HCl dans l'alcool. Sans cet acide, le lavage est très long et on ne peut prendre le point de fusion de l'acide arachidique; avec plus de 1 p. 100 d'acide, on pourrait dissoudre de l'acide arachidique.

Il est important également de ne pas laisser sécher les acides gras sur le filtre avant lavage complet, car, après dessiccation, l'acide palmitique se dissout très mal dans l'alcool à 70°.

Lorsque le précipité est lavé comme il vient d'être dit, il contient encore d'autres acides que l'acide arachidique. Pour puri-

fier ce dernier, le dissoudre en versant sur le filtre, en plusieurs fois, pour bien le laver, de 25 à 50 cc. d'alcool à 92-93° bouillant, suivant l'importance du précipité. Ajouter à l'alcool de 8 à 16 cc. d'eau, pour le ramener à 70° environ et faire refroidir dans l'eau à une température inférieure à 20 degrés pendant 1 heure.

Après ce temps, recueillir l'acide arachidique soit sur un filtre séché à 100 degrés et taré, soit dans un pèse-filtre, si la quantité d'acide est faible, soit dans un becherglass couvert d'un verre de montre, si la quantité paraît trop grande pour pouvoir être absorbée par le filtre pendant la dessiccation. Laver avec de l'alcool à 70° sans acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule reste limpide par addition d'eau. Sécher alors à l'étuve, à 100 degrés, soit à même dans une capsule, soit dans le becher où l'on a pesé le filtre, jusqu'à cessation de perte de poids. La différence entre la dernière pesée et celle du filtre vide donne le poids d'acide arachidique de 5 gr. d'huile. En multipliant par 20, on obtient le poids pour 100.

Il faut avoir soin de faire les derniers lavages avec de l'alcool sans HCl, autrement le filtre noircit et change de poids.

Pour prendre le point de fusion de l'acide arachidique, l'extraire du filtre avec un peu d'éther, dans lequel il est très soluble; évaporer l'éther et chauffer un instant à 100 degrés, puis prendre le point de fusion, qui est généralement situé vers 72 degrés.

Le tableau suivant donne des résultats obtenus par cette méthode.

ORIGINE DES HUILES	Poids d'acide gras insolubles dans l'alcool à 70°		Huile d'arachide correspondante p. 100	
	p. 5 gr. d'huile	p. 100 gr. d'huile		
Huile d'arachide de Bordeaux.	0,21	4,20	92,40	
» de Marseille.	0,2085	4,17	91,74	
Huile d'olive avec 5 0/0 d'H. d'arachide de Bordeaux	0,0105	0,21	4,62	
» avec 10 0/0 »	0,021	0,42	9,24	
» avec 20 0/0 »	0,042	0,84	18,48	
Huiles ayant donné un précipité pondérable.	Huile d'olive de Nice . . .	0,0015	0,030	0,66
	» de Nice . . .	0,0015	0,030	0,66
	» » surfine.	0,002	0,040	0,88
	» de Tunisie (Sousse)	0,001	0,020	0,44
	» » (Sfax).	0,0005	0,010	0,22
	» » (Tunis).	0,003	0,060	1,32
	» Tizi Ouzou (Afrique).	0,0005	0,010	0,22
	» Oued Liouba »	0,002	0,040	0,88
Huile de coton épurée. . .	0,0015	0,030	0,66	
» de sésame Jaffa. . .	0,001	0,020	0,44	

Huile d'olive de Calabre . . .	}	Huiles ayant donné un louche à peine apparent.
» surfine de Nice.		
» de Nice mangeable		
» de Tunisie (Sousse).		
» de St-Denis du Sig. (Algérie).	}	Huiles n'ayant donné ni louche ni préci- pité.
Huile d'olive du Var, récente		
» » vieille.		
» de Corse . . .		
» d'Espagne . . .		
» d'Italie		
» » (Bari)		
» de Nice surfine.		
» » fine		
» proven. inconnue.		
» " "		
Huile d'œillette		
» de navette		

La proportion d'huile d'arachide a été obtenue en multipliant le poids des acides gras de 5 gr. par 20, puis par 22, coefficient de Renard.

En employant ce coefficient, on ne retrouve pas toute l'huile d'arachide ajoutée dans les mélanges, de même qu'on n'obtient que 92.40 d'huile d'arachide pour l'huile pure ; mais, en faisant le calcul d'après le coefficient réel de l'huile d'arachide de Bordeaux

employée $\frac{100}{0,21 \times 20} = 23.81$, on retrouve très exactement les proportions ajoutées.

De toutes les huiles analysées, une seule donne un poids d'acide gras insoluble dans l'alcool à 70° correspondant à environ 1,50 p. 100 d'huile d'arachide ; si c'est là un maximum, il semblerait donc qu'on puisse, par cette méthode relativement simple et rapide, doser avec précision l'huile d'arachide dans les huiles comestibles, dès que la proportion dépasse 2 p. 100.

Il est évident qu'on pourrait, comme dans l'analyse qualitative, traiter le précipité obtenu après addition d'acide acétique par 250 d'alcool à 70° contenant 1 p. 100 d'HCl, recueillir sur un filtre, laver avec de l'alcool à 70° sans HCl, sécher et peser le précipité. Beaucoup d'huiles n'exigent pas un volume aussi considérable d'alcool ; il est donc inutile d'en employer dès l'origine un volume aussi grand.

Voici quelques constantes et réactions de l'huile d'arachide employée dans les mélanges et d'une huile d'olive de Sousse.

	Huile d'arachide de Bordeaux	Huile d'olive de Sousse
Densité	0,917	0,917
Degré Maumené . . .	44°	47°
Indice du Hübl . . .	83,48	82,16
Réaction de Behrens	jaune, brunissant rapidement,	jaune, brunissant assez rapidement,
— de Poutet.	consistance buty- reuse, coloration rougeâtre.	consistance buty- reuse, coloration rougeâtre pâle.

Beaucoup d'huiles d'olive de Tunisie donnent des résultats anormaux comme celle de Sousse. Beaucoup d'huiles d'arachide donnent aujourd'hui des caractères très rapprochés de ceux de l'huile d'olive, comme celle de Bordeaux, dont quelques constantes figurent ci-dessus. On ne peut donc réellement caractériser l'huile d'arachide dans les mélanges qu'en s'appuyant sur la présence de l'acide arachidique ; à ce point de vue, la méthode qualitative que j'indique est de nature, par sa rapidité, à rendre des services à tous les chimistes qui s'occupent de l'analyse des huiles.

Séparation et dosage du plomb par voie électrolytique dans ses principaux alliages et dans les métaux industriels.

PAR M. A. HOLLARD.

Le dosage du plomb par voie électrolytique, à l'état de bioxyde, est d'une exactitude et d'une simplicité incomparables, pourvu que l'on observe très exactement un certain nombre de facteurs (densité de courant, composition de l'électrolyte, température de dessiccation du dépôt de bioxyde de plomb, etc.). Ces données ont jusqu'ici été incomplètes et ont quelquefois manqué de précision ; nous croyons les avoir complétées et précisées d'une façon rigoureuse ; nous avons précisé également les conditions dans lesquelles la méthode s'applique pour les alliages les plus divers. C'est après des expériences exécutées dans les conditions les plus variées et contrôlées au cours de plusieurs années que nous publions cette méthode, considérant qu'elle peut rendre les plus grands services.

Les dépôts de bioxyde de plomb auxquels elle conduit, et qui se font exclusivement sur l'anode, sont *très adhérents* et correspondent exactement à la formule PbO^2 ; de plus, aucune trace de plomb métallique ne se dépose sur la cathode.

La quantité de plomb soumise au dosage ne doit pas dépasser

0 gr. 2 ; avec une quantité plus forte, en effet, on s'exposerait à avoir des dépôts peu adhérents.

Appareils d'électrolyse. — Nos électrodes se composent d'un tronc de cône en platine, qui sert d'anode et sur lequel se déposera le bioxyde de plomb ; la cathode est une spirale en platine fixée sur un pied. Ce sont les appareils de Lukow, modifiés quant à la construction et quant aux dimensions ; le tronc de cône est, en effet, formé d'une feuille de platine pur, à bords réunis par une soudure autogène (diamètre supérieur 18 millimètres, diamètre inférieur 45 millimètres, génératrice 63 millimètres). Une tige en platine dur est soudée à l'or sur le tronc de cône. Chaque électrode pèse 20 gr. environ. Les vases contenant les électrolytes sont des verres de Bohême cylindriques ordinaires, de 6 cm. 5 environ de diamètre inférieur et de 370 à 400 cc. de capacité. L'attaque de l'alliage, ainsi que l'électrolyse du plomb, se font dans le même verre de Bohême ; l'opération tout entière ne nécessite, en effet, comme on va le voir, ni décantation, ni filtration. Pendant l'attaque, le vase est recouvert d'un entonnoir, dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre de Bohême et forment ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau font un joint hydraulique parfait ; toute perte par projection est ainsi évitée. La distance qui sépare le bord inférieur du cône, du pied de la spirale, doit être de 6 millimètres environ.

Le cône devant recevoir le dépôt électrolytique du plomb doit, pour maintenir ce dépôt bien adhérent, être dépoli. Ce dépoli s'obtient par immersion du platine pendant quelques heures dans l'eau régale (1).

I. *Dosage du plomb pur.* — Le plomb est dissous dans l'acide nitrique étendu. La solution, étendue à 350 cc. environ, doit contenir à l'état libre 80 cc. d'acide nitrique pur ordinaire. Avec une quantité d'acide inférieure, on s'expose à déposer une partie du plomb sur la cathode. L'électrolyse s'effectue à la température ordinaire, avec un courant de 0,15 ampère. On n'a pas à se préoccuper du nombre de volts, qui dépend, d'ailleurs, de la teneur en plomb de l'électrolyte et, dans le cas des alliages, de la nature et de la proportion des métaux étrangers au plomb (2). Le cône doit plonger complètement dans le bain, et le pied de la spirale doit

(1) Ce procédé est plus rapide que celui que nous avons précédemment indiqué (*Bull. Soc. chim.*, 3 série, t. 17, 1897, p. 886). Nous faisons faire ces cônes chez Caplain et Saint-André.

(2) Pour 0 gr. 2 de plomb pur, dans les conditions ci-dessus indiquées, la tension aux bornes est de 2,6 à 2,7 volts.

être aussi près que possible du fond du vase. L'électrolyse se fait à la température ordinaire. Au bout de 24 heures, la précipitation est complète et le dépôt très adhérent. Le cône est alors plongé successivement dans 2 vases remplis d'eau distillée, puis introduit dans une étuve qu'on chauffe graduellement jusqu'à 200 degrés, température qu'on maintient pendant un quart d'heure. Cette température est absolument nécessaire pour obtenir un dépôt correspondant exactement à la formule PbO^2 .

II. *Séparation et dosage du plomb dans le zinc commercial.* — 10 ou 20 gr. de zinc, suivant la pureté du métal, sont attaqués par l'acide nitrique étendu, en quantité telle que, la dissolution une fois achevée, il reste 80 cc. d'acide nitrique pur ordinaire à l'état libre (1 gr. de zinc se combine pour se dissoudre à 3 cc. 5 d'acide pur ordinaire). Le reste des opérations s'effectue comme ci-dessus. Une fois le plomb ainsi séparé, le dosage des autres impuretés du zinc s'effectue beaucoup plus facilement que par la méthode ordinaire. Le dosage du cadmium, en particulier, si difficile par la méthode ordinaire, devient très simple ; ce métal se trouve, en effet, en totalité, dans un bain exempt de plomb ; il suffit d'évaporer ce bain en présence de l'acide sulfurique, pour chasser l'acide nitrique, puis de précipiter le cadmium par l'hydrogène sulfuré dans les conditions ordinaires.

III. *Séparation et dosage du plomb dans les alliages de plomb et d'étain, et dans l'étain commercial.* — 1° *Alliages contenant plus de 4 p. 100 de plomb.* — On procédera comme il a été dit plus haut, en tenant compte, pour la détermination de la teneur en acide libre, de ce que 1 gr. d'étain décompose pour son attaque 2 cc. d'acide nitrique pur ordinaire. L'alliage devra être réduit en copeaux très fins ou mieux encore laminé. Le précipité d'oxyde d'étain ne sera pas filtré ; on le rassemblera simplement au fond du verre, en opérant de la façon suivante : le liquide, étendu à 350 cc. environ, sera chauffé vers 90 degrés, jusqu'à ce que l'oxyde d'étain se soit rassemblé au fond du vase ; on retirera ensuite le feu et on laissera le dépôt se parfaire à froid.

2° *Alliages contenant moins de 4 p. 100 de plomb.* — Ces alliages contenant une forte proportion d'étain, par rapport au plomb, leurs solutions doivent être électrolysées dans des vases très larges. Dans ces conditions, l'oxyde d'étain s'étale en couche mince au fond du verre ; il ne risque pas ainsi d'entraîner du plomb de la solution, ou encore de retenir des parcelles d'alliage non attaquées, et de soustraire ainsi une partie du métal à l'électrolyse. Les verres de Bohême qui servent à la fois à l'attaque de l'alliage et à l'électrolyse ont 10 cm. 5 de diamètre inférieur et

une capacité de 1 litre environ. L'attaque se fera à chaud sur 5 gr. d'alliage par l'acide nitrique étendu contenant 260 cc. d'acide nitrique pur ordinaire. Le liquide sera étendu à 650 cc. environ, puis l'oxyde d'étain sera rassemblé au fond du vase, en procédant comme il a été dit au paragraphe précédent.

3° *Etain commercial.* — On le traite exactement comme les alliages contenant moins de 4 p. 100 de plomb.

IV. *Séparation et dosage du plomb dans les alliages de plomb et d'antimoine et dans l'antimoine commercial.* — Les dépôts de bioxyde de plomb entraînent de l'oxyde d'antimoine ; la méthode que nous avons décrite pour l'étain et ses alliages ne peut donc s'appliquer ; cet oxyde d'antimoine provient de l'antimoine dissous dans la liqueur.

V. *Séparation et dosage du plomb dans le cuivre commercial et ses alliages (laitons et bronzes).* — En présence d'une certaine quantité de cuivre, la séparation intégrale du plomb, à l'état de bioxyde, nécessite une beaucoup moins grande quantité d'acide nitrique et une plus grande densité de courant que dans les cas précédents. Nous en donnons la raison plus loin.

On prend un poids d'alliage ou de cuivre contenant au moins 1 gr. de ce métal, et on l'attaque par l'acide nitrique étendu en quantité suffisante pour qu'il en reste, après l'attaque, un excès de 14 cc., comptés en acide pur ordinaire (1 gr. de cuivre se combine pour se dissoudre à 3 cc. 6 de cet acide). La solution est étendue à 350 cc.. L'intensité du courant doit être de 0,3 ampère. Durée de l'électrolyse : 18 heures environ.

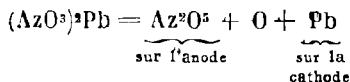
Quand le plomb ne se rencontre dans le cuivre ou ses alliages qu'à l'état d'impureté, on opère sur 10 gr. de métal, comme nous l'avons indiqué à propos de l'analyse des impuretés du cuivre industriel (1), des bronzes et des laitons (2).

Réactions produites au cours des opérations analytiques qui précèdent. — Il résulte de ce qui précède que la densité du courant et la proportion d'acide nitrique libre nécessaire pour la séparation électrolytique du plomb à l'état de bioxyde, varient suivant que l'on a affaire à un alliage de cuivre ou à un alliage ne contenant pas ce métal. On se rend facilement compte de cette différence par les considérations suivantes :

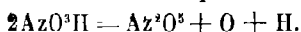
Dans tous les métaux ou alliages que nous avons passés en revue, le plomb a été amené à l'état de nitrate, et l'on sait que l'électrolyse normale de ce nitrate donne lieu à la réaction :

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 45.

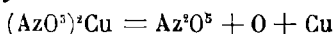
(2) *id.* *id.* 1897, p. 283.



Le dépôt de plomb sur l'anode à l'état de bioxyde PbO^2 , nécessite un apport supplémentaire d'oxygène. Dans le cas d'un alliage ne contenant pas de cuivre, cet oxygène provient uniquement de l'électrolyse de l'acide nitrique libre :



Dans le cas des alliages de cuivre, cet oxygène provient, d'une part, de l'électrolyse du nitrate de cuivre :



et, d'autre part, de l'électrolyse de l'acide nitrique libre. On comprend donc que, dans ce cas, la quantité nécessaire de cet acide puisse être notablement diminuée.

Quant à la différence de la densité du courant, elle est expliquée par le fait que les produits séparés à la cathode et les réactions électrolytiques sont très différentes en présence et en l'absence du cuivre.

Dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique.

Par M. X. ROCQUES.

Le dosage de l'aldéhyde éthylique en solution très diluée dans l'alcool, c'est-à-dire dans les conditions où on le rencontre généralement dans les eaux-de-vie, peut s'effectuer avec une précision suffisante dans la pratique par colorimétrie, en utilisant la réaction du bisulfite de rosaniline. Cette réaction est, comme on le sait, très sensible et permet de doser, par comparaison avec une solution type d'aldéhyde éthylique à 50 milligr. d'aldéhyde éthylique par litre, des solutions renfermant au minimum 20 milligr. d'aldéhyde éthylique par litre. Mais, si cette méthode donne de bons résultats, son application est très délicate, et, lorsqu'on veut doser l'aldéhyde dans des solutions alcooliques renfermant, par exemple, 1 à 20 gr. d'aldéhyde éthylique par litre, il faut d'abord diluer celles-ci de 20 à 400 fois leur volume, pour pouvoir les comparer à la solution type, et l'erreur, se trouvant multipliée par 20 ou 400, peut devenir très importante.

J'ai pensé qu'il valût mieux, dans ce cas, avoir recours à une méthode volumétrique, et j'ai cherché à utiliser trois réactions quantitatives de l'aldéhyde :

- 1° Action de l'acide sulfureux ou des bisulfites ;
- 2° Action du nitrate d'argent en présence de l'ammoniaque et de la soude ;

3° Action des hypochlorites.

La première méthode m'ayant paru donner les résultats les plus nets et les plus concordants, c'est à elle que je me suis arrêté.

Le dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique au moyen de l'acide sulfureux a été indiqué par M. Rieter (1).

Cet auteur l'a appliqué au dosage de très petites quantités d'aldéhyde. Il fait agir à froid un volume déterminé d'une solution d'acide sulfureux sur la solution d'aldéhyde à titrer. Au bout de 4 heures, il divise le liquide en 2 parties égales : dans la première, il titre, au moyen d'une solution d'iode N/100, l'acide sulfureux resté libre ; dans la deuxième, il titre l'acide sulfureux total (libre et combiné).

Pour cela, il fait agir à froid, pendant 10 à 15 minutes, une solution aqueuse de potasse, qui détruit la combinaison aldéhydique, puis il sature l'alcali par addition d'un excès d'acide sulfurique, et il titre au moyen de la liqueur d'iode N/100. La différence entre les deux dosages donne la quantité d'acide sulfureux combiné à l'aldéhyde. Sachant qu'une molécule d'aldéhyde (44) se combine à une molécule d'acide sulfureux (64), il est facile de calculer la teneur en aldéhyde.

En cherchant à appliquer cette réaction à des solutions alcooliques renfermant des quantités voisines de 1 p. 100, j'ai fait les observations suivantes, sur lesquelles j'ai établi un mode opératoire pour le dosage de ce corps :

1° Les solutions aqueuses d'acide sulfureux, sous forme d'acide libre, de sulfites ou de bisulfites alcalins, sont peu stables, tandis que les solutions alcooliques de ces mêmes corps présentent une stabilité relativement grande.

C'est ainsi, par exemple, que deux solutions de sulfite de soude, faites, l'une dans l'eau, l'autre dans l'alcool à 35°, titrées avec une liqueur d'iode, ont donné :

		Solution aqueuse	Solution dans l'alc. à 35°
		Iode N/20	Iode N/20
10 cc. de solution récente exigent.....		26 ^{cc} 4	23 ^{cc} 7
10 — préparée depuis 2 jours exigent.		22, 3	25, 2
10 — — — 5 —		18, 4	24, 5
10 — — — 10 —		10, 5	23, 7
10 — — — 15 —		3, 9	23, 0

Si l'on traduit ces résultats en graphiques, on remarque que

(1) *Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie*, 1896, p. 238.

l'altération du titre des liqueurs est assez régulière; on voit que la différence est grande entre la stabilité de l'acide sulfureux en solution aqueuse et en solution alcoolique.

2° Les solutions alcooliques des bisulfites alcalins sont celles qui paraissent le mieux convenir au titrage de l'aldéhyde éthylique.

3° Quand la teneur d'une solution aldéhydique atteint 1 p. 100, la réaction est très lente à la température de 15 degrés; elle s'effectue plus rapidement à 25-30 degrés et se termine en moins de 4 heures à 50 degrés.

4° Une molécule d'aldéhyde (44) se combine à une molécule d'acide sulfureux (64).

5° Pour les teneurs très faibles en aldéhyde, la totalité de l'acide sulfureux combiné est mis en liberté par la potasse, mais il n'en est pas de même pour les solutions concentrées, et une quantité notable d'acide sulfureux combiné échappe à la décomposition. Il en résulte, si l'on applique la méthode de Rieter, une erreur qui croît avec la richesse en aldéhyde.

Voici quelques chiffres qui montreront l'importance que peut avoir l'erreur commise en dosant, par cette méthode, l'acide sulfureux combiné :

Mis en présence		Titrage fait au bout de 24 heures				Aldéhyde calculé		Erreur
Acide sulfureux	Aldéhyde éthylique	SO ²	SO ²	SO ²	SO ²	d'après différence de SO ² total de SO ² libre	d'après le titrage de Rieter	p. 100 par ce dernier procédé
		libre	combiné, trouvé par la méthode de Rieter	combiné, échappant au titrage par la méthode de Rieter	total			
0,162	0,050	0,0915	0,0605	0,0075	0,1595	0,047	0,042	11,0
0,243	0,100	0,0995	0,1165	0,025	0,241	0,097	0,080	17,6
0,324	0,150	0,110	0,155	0,0575	0,3225	0,146	0,106	27,3

C'est en mettant à profit les diverses observations ci-dessus que j'ai adopté le mode opératoire suivant :

MODE OPÉRATOIRE. — On prépare les solutions suivantes :

1° Solution S :

Sulfite de soude pur et sec	12 gr. 6
Faire dissoudre dans : Eau	400 cc.
Ajouter : Acide sulfurique normal	100 cc.
Alcool à 96°	q. s. pour faire 1 litre.

S'il se dépose des cristaux de sulfate de soude, on filtre pour les séparer.

2^o *Solution I* : Solution normale décime d'iode dans l'iodure de potassium ; 1 cc. de cette solution correspond à 0,0032 d'acide sulfureux et à 0,0022 d'aldéhyde éthylique.

On titre la liqueur S au moyen de la liqueur I, en présence d'amidon. Si le sulfite de soude employé est pur, 10 cc. de la liqueur S exigent 20 cc. de liqueur I.

Pour doser l'aldéhyde, on introduit, dans un ballon jaugé de 100 cc., muni d'un long col (1), 10 cc. de la solution à titrer, dont je suppose la teneur en aldéhyde voisine de 1 p. 100 ; on ajoute 50 cc. de liqueur S ; on complète le volume de 100 cc. avec l'alcool à 50° pur ; on agite et on bouche solidement le ballon avec un bouchon de liège.

On prépare un ballon témoin, semblable au précédent, dans lequel on introduit 50 cc. de liqueur S ; on complète également son volume à 100 cc. et on agite.

Les deux ballons sont placés dans un bain-marie chauffé à 50 degrés ; on les y laisse pendant 4 heures, en maintenant cette température.

Au bout de ce temps, on fait refroidir ; on agite de nouveau ; on prélève 50 cc. de chacun des deux liquides, sur lesquels on effectue le titrage de l'acide sulfureux libre au moyen de la liqueur I (2).

Soit A le nombre de cc. de liqueur I exigés par les 50 cc. de liquide du ballon témoin, et a le nombre de cc. exigés par le ballon contenant la solution aldéhydique ; la teneur en aldéhyde, par litre de cette dernière, sera :

$$(A - a) \times 0,0022 \times 200$$

Si la liqueur que l'on veut titrer renferme moins de 1 p. 100 d'aldéhyde, on diluera les solutions S et I ; pour une teneur de 0,5 p. 100, on diluera la solution S de son volume d'alcool pur à 50°, et on en emploiera la liqueur N/20 d'iode.

Pour les solutions à 0,1 p. 100, on diluera la solution S de 10 fois son volume d'alcool, et on emploiera la liqueur N/100 d'iode.

Ce procédé m'a donné des résultats exacts, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

(1) Les ballons de 100-110 utilisés pour l'analyse des sucres conviennent bien. Le volume du col, au-dessus de la graduation à 100 cc., est de 15 cc. environ, et ce volume est nécessaire pour permettre au liquide de se dilater par la chaleur sans faire sauter le bouchon.

(2) Il faut ajouter environ 50 cc. d'eau, puis un peu de solution d'amidon, sans quoi, en présence de l'alcool, la coloration finale est rouge brun sale, au lieu d'être d'un beau bleu.

Aldéhyde éthylique	
Contenu dans 10 cc. d'alcool	Retrouvé
0,312	0,310
0,279	0,277
0,100	0,094
0,100	0,093
0,075	0,074
0,050	0,048
0,025	0,023

L'acide sulfureux ne se combine pas avec la paraldéhyde ; par conséquent, la présence de ce corps n'influe pas sur l'exactitude du dosage. Il n'en est pas de même pour les autres aldéhydes, qui se combinent, comme on le sait, avec le bisulfite de soude ; aussi, le résultat n'exprimera-t-il la teneur exacte en aldéhyde éthylique qu'en l'absence d'autres aldéhydes.

Je pense que cette méthode pourra rendre des services, quand il s'agira de titrer des solutions alcooliques d'aldéhyde éthylique ou d'analyser des eaux-de-vie, quand celles-ci renferment, comme j'ai eu maintes fois l'occasion de le constater, des proportions dépassant 1 gr. d'aldéhydes (évalués en aldéhyde éthylique) par litre.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique du cuivre. — M. LUCAS (*Bull. Soc. chim.*, 5 octobre 1898, p. 815). — Pour doser de faibles quantités de cuivre, on peut utiliser la coloration très sensible que donne le ferrocyanure de potassium ajouté à une solution d'un sel de cuivre. M. Jagnaux (1) conseille de traiter les solutions acides de cuivre par l'ammoniaque et de les faire bouillir jusqu'à neutralité, de mettre ensuite dans deux éprouvettes quelques gouttes de ferrocyanure de potassium, de verser dans l'une un volume connu de la solution à titrer, puis d'amener au même volume, avec l'eau distillée, le contenu des deux éprouvettes. On ajoute alors 0 gr. 5 d'azotate d'ammoniaque, puis on verse dans l'éprouvette remplie d'eau une solution titrée de cuivre, jusqu'à identité de teinte dans les deux éprouvettes.

(1) R. Jagnaux, *Analyse chimique*, p. 451.

L'auteur a fait, au sujet de cette méthode de dosage, les remarques suivantes :

1^o La solution à titrer renferme plus d'azotate d'ammoniaque que l'essai type ;

2^o Le ferrocyanure de cuivre formé dans un faible volume de liquide produit, après dilution, une coloration différente de celle obtenue dans le volume définitif ;

3^o L'azotate d'ammoniaque, ajouté après la réaction, ne change pas la coloration, tandis qu'ajouté avant, il donne une coloration plus intense et un précipité qui se rassemble très vite ;

4^o En présence du chlorhydrate d'ammoniaque, l'ébullition de la solution lui fait perdre du cuivre, et, si elle contient de l'azotate d'ammoniaque, le cuivre peut se précipiter à l'état d'azotate basique et ne plus donner de coloration uniforme.

L'auteur préfère éviter la présence des sels en évaporant à sec les solutions chlorhydriques, reprenant par l'eau et opérant le titrage avec un burette remplie de liqueur type au 1/1000 de bichlorure de cuivre. Il applique cette méthode aux deux dosages suivants :

a) *Dosage de l'oxygène dans le cuivre.* — Le métal ayant été traité par l'azotate d'argent, et le précipité séparé du filtre, on le traite par une solution bouillante d'HCl à 5 p. 100, qui dissout l'azotate basique de cuivre. On filtre, on évapore à sec avec quelques gouttes de SO^2H^2 ; on reprend par 100 cc. d'eau, et on ajoute 5 gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium à 5 p. 100.

A 100 cc. d'eau et 5 gouttes de ferrocyanure, on ajoute, avec une burette graduée, une solution de bichlorure de cuivre (contenant 0 gr. 1 de cuivre par litre) jusqu'à coloration identique, les deux liquides ayant le même volume. Le nombre de cc. de solution cuivrique versés représente le nombre de dixièmes de milligr. de cuivre.

b) *Dosage du cuivre dans le fer, l'acier et la fonte.* — Le cuivre électrolysé directement en solution azotique est redissous et électrolysé une seconde fois pour séparer les traces d'oxyde de fer. Ce dépôt est dosé colorimétriquement comme il vient d'être dit. L'électrolyse faite sur 1 gr. peut donner un dépôt inférieur à 1 milligr.

Séparation du cuivre et de l'antimoine. — M. LUCAS (*Bull. Soc. chim.*, 5 octobre 1898, p. 817). — On sépare généralement le cuivre de l'antimoine en les précipitant à l'état de sulfures et en redissolvant le sulfure d'antimoine dans le sulfure de sodium. Cette séparation exige souvent 4 ou 5 traitements ; une petite quantité de sulfure de cuivre se dissout dans le sulfure de sodium et, si, l'on dose l'antimoine par électrolyse, ce cuivre se dépose sur la cathode. L'auteur propose le mode opératoire suivant :

Après un premier traitement par le sulfure de sodium, on chauffe avec 5 cc. d'eau oxygénée, pour détruire les polysulfures, et on soumet à une première électrolyse, sans séparer le sulfure de cuivre, qui se rassemble au fond du liquide.

On pèse le dépôt métallique et on redissout à chaud le soufre précipité. On traite de nouveau par 5 cc. d'eau oxygénée ; on ajoute un peu de sulfure de sodium, puis on électrolyse à nouveau. Le second dépôt se forme sur le premier ; on note leur poids total, et on conserve ce métal. On recommence une 3^e électrolyse avec une nouvelle cathode. On pèse ce dépôt ; on le redissout dans AzO^3H et on y dose le cuivre colorimétriquement, pour voir s'il y a encore dépôt d'antimoine. On effectue, s'il y a lieu, une quatrième électrolyse.

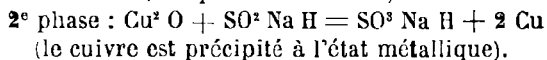
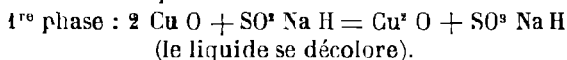
On dissout le dépôt des deux métaux dans AzO^3H et on filtre. On traite par l'ammoniaque et quelques gouttes de sulfure d'ammonium ; le sulfure de cuivre formé est filtré, redissous, et le cuivre est dosé par colorimétrie au moyen du ferrocyanure.

Le cuivre trouvé est retranché de l'antimoine et ajouté au cuivre dosé dans le résidu. Le sulfure de cuivre ne doit être filtré qu'après qu'on a détruit par l'eau oxygénée la plus grande partie du sulfure de sodium.

Dosage de l'acide hydrosulfureux. — M. N. FRADISS *Bull. de l'Assoc. des chimistes de sucrerie et de distillerie*, novembre 1898, p. 453). — On sait que l'acide hydrosulfureux est un décolorant puissant, employé dans l'industrie sucrière. Le procédé Ranson, notamment, consiste à le produire en sulfitant en présence du zinc ou de l'étain.

Le dosage de cet acide peut donc être intéressant à effectuer.

L'auteur utilise, pour cela, la réaction signalée par Schutzenberger : Une solution hydrosulfitée, versée dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, réduit l'oxyde cuivrique, le ramène à l'état d'oxyde cuivreux, puis réduit l'oxyde cuivreux à son tour, en précipitant du cuivre métallique. La réduction se fait en deux phases bien distinctes, et l'on est maître, en employant plus ou moins d'hydrosulfite, de s'arrêter au premier terme, annoncé par la décoloration du liquide.



L'auteur n'utilise, pour le dosage, que la 1^{re} phase de la réaction.

On prépare une solution décimale de sulfate de cuivre cristallisé, qui correspond à 8 gr. 8 d'hydrosulfite de soude, ou 6 gr. 6 d'acide hydrosulfureux ($\text{SO}^2 \text{ H}^2$) par litre.

On pèse 24 gr. 90 de sulfate de cuivre purifié par trois cristallisations successives ; les cristaux sont desséchés d'abord sur papier

Joseph, puis sur du chlorure de calcium fondu ; on dissout dans l'eau bouillie et exempte d'oxygène ; on ajoute environ 150 gr. d'ammoniaque à 22° et on complète le volume à 1 litre avec de l'eau bouillie et exempte d'oxygène.

Pour faire le titrage, on prélève, dans une fiole conique d'Erlenmeyer, 2 cc. de liqueur cuivrique, et on laisse tomber goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, la solution contenant les hydrosulfites, jusqu'à ce qu'une goutte décolore la liqueur ; le virage est net. Soit n le nombre de cc. nécessaires pour décolorer les 2 cc. de liqueur cuivrique, la teneur en $\text{SO}^2 \text{H}^2$ par litre de la solution essayée sera $\frac{13.2}{n}$.

Il est indispensable de neutraliser d'abord les liqueurs à essayer. car l'acide sulfureux libre décolore les solutions cuivriques, tandis que les sulfites et les bisulfites sont sans action.

Analyse volumétrique d'un mélange d'éthers phosphoriques acides et d'acide phosphorique. —

M. CAVALIER. (*Comptes rendus* du 4 juillet 1898, p. 50). — L'auteur décrit un procédé de dosage volumétrique basé sur les faits suivants :

1° Le di-éther acide $\text{PhO}^2\text{R}^2\text{H}$ est acide au méthylorange et à la phénolphthaléine ; il est neutralisé en présence de ces 2 réactifs par 1 molécule alcaline.

2° Le mono-éther acide PhO^2RH^2 est neutralisé par 1 molécule alcaline au méthylorange et par une deuxième à la phthaléine ; le sel neutre de baryum produit est soluble dans l'eau.

3° L'acide phosphorique agit sur les réactifs comme l'acide précédent, et, pour le titrer avec la baryte, il faut :

Produire le virage au méthylorange à froid, chauffer vers 60 degrés et continuer l'addition de baryte ; il se forme un précipité et le virage à la phthaléine à chaud est très sensible.

Le phosphate de baryte, insoluble dans l'eau, peut être ainsi séparé du sel neutre de baryum et du mono-éther acide.

Pour doser ces trois acides dans un mélange, on ajoute à froid l'eau de baryte titrée ; le virage au méthylorange donne l'ensemble. Le titrage est achevé à chaud à la phthaléine, et on obtient les deux acides polybasiques.

On sépare par filtration le phosphate dibarytique insoluble du sel dissous. Le précipité et la liqueur sont additionnés d'un volume connu d'HCl titré, de façon à avoir deux solutions claires acides au méthylorange, et, dans chacune, on titre l'acide polybasique qu'elle renferme, en déterminant la quantité de baryte nécessaire pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phthaléine, en se plaçant dans les conditions indiquées précédemment.

X. R.

Nouveau procédé de décoloration des produits très colorés de sucrerie pour l'analyse optique. —

M. BUISSON (*Bull. Assoc. des chimistes de sucrerie et de distillerie*, octobre 1898, p. 343). — Le dosage optique du saccharose dans certains produits de sucrerie (mélasses, eaux-mères des sucrates, etc.) est quelquefois très difficile et peu exact, par suite de la forte absorption de lumière causée par la coloration du liquide à essayer, coloration qui ne peut être enlevée par le sous-acétate de plomb et le noir. L'auteur, après avoir vainement essayé l'emploi de nombreux réactifs, s'est arrêté à l'emploi du permanganate de potasse en solution concentrée (5 à 6 gr. dans 100 cc. d'eau). La destruction de la matière colorante est obtenue très rapidement, et le sucre n'est pas altéré. Pour être certain d'obtenir ce résultat, il faut qu'après défécation par le sous-acétate de plomb, le liquide filtré possède une coloration jaune paille très faible.

La réaction peut être opérée soit à froid, soit sur le liquide chauffé au bain-marie bouillant. Le liquide à décolorer doit être neutre ou très légèrement acide.

On opère de la manière suivante :

A 50 cc. de la solution sucrée à 20 p. 100, placés dans un ballon jaugé de 100 à 110 cc., on ajoute goutte à goutte SO_2H_2 à 10 p. 100, de manière à produire une faible réaction acide, puis la solution de permanganate de potasse, dont la proportion varie entre 2 et 30 cc., suivant la nature des produits ; on laisse reposer pendant dix minutes à la température ordinaire, puis on ajoute quelques cc. de sous-acétate de plomb et de l'eau pour compléter 100 cc.

Le liquide filtré doit être faiblement coloré en jaune ; s'il est incolore, l'essai doit être recommencé avec un peu moins de permanganate, car on constate presque toujours une perte en sucre, lorsque le liquide est incolore après avoir subi le traitement ci-dessus.

Pour l'essai des eaux-mères des sucrates, on en prélève 50 cc., que l'on sature exactement par un acide ; puis on ajoute 20 à 30 cc. de solution de permanganate et une quantité suffisante de sous-acétate de plomb. Très souvent, le volume de 100 cc. est dépassé ; on doit dans ce cas jauger à 110 cc.

Pour les mélasses, la quantité de permanganate de potasse nécessaire pour oxyder la matière colorante contenue dans une solution à 20 p. 100 ne dépasse généralement pas 5 cc. La séparation de l'oxyde de manganèse précipité à la température ordinaire est, dans ces conditions, très difficile, car il est à l'état colloïdal et passe à travers les pores du filtre.

La difficulté a été tournée en traitant 50 cc. de solution de mélasse à 20 p. 100, rendue fortement alcaline, par 2, 3, 4 ou 5 cc. de permanganate de potasse, en chauffant pendant quelques minutes au bain-marie bouillant. Dans ces conditions, le précipité d'oxyde de manganèse se concrète et est retenu facilement par le filtre.

Après refroidissement, le volume est complété à 100 cc., et l'essai est terminé comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

Le liquide filtré, venant de subir l'action du permanganate de potasse, doit toujours conserver une légère coloration jaune, si l'on veut être certain d'éviter toute destruction de saccharose.

Dosage de la glycérine distillable dans les produits bruts et les lessives. — M. CARLES (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, novembre 1898, p. 343). — Quoique la méthode de l'auteur soit longue, elle est cependant préférable à celles plus rapides dans lesquelles on considère comme étant de la glycérine tout ce qui résiste à la précipitation par l'acétate de plomb et réagit sur le bichromate.

Dans une capsule de platine plate et très large, on pèse 2 gr. de produit brut, que l'on fait couler sur toute la surface du récipient, et que l'on place dans un exsiccateur à SO^2H^2 ; la dessiccation n'est complète qu'après 4 ou 5 jours, et la différence de poids indique l'eau. On chauffe la capsule sur une toile métallique au moyen d'un bec Bunsen à couronne, dont on modère la flamme pour que la distillation de la glycérine soit continue et dure 3 heures. On chauffe ensuite à la main, et, lorsque les vapeurs lourdes et blanches cessent brusquement, on pèse ; on a ainsi le poids de la glycérine pure distillable. Le résidu représente les sels et les matières organiques, qu'on dose généralement en bloc, mais, par une calcination modérée, on pourrait doser les impuretés minérales.

L'auteur croit que les distillateurs de glycérine préféreront les résultats de ces dosages physiques à ceux que fournissent les dosages chimiques.

Dosage du glucose. — M. MAQUENNE (*Bull. Soc. chim.*, du 20 novembre 1898, p. 926). — Lehmann, et plus récemment Riegler (1), ont proposé de doser le glucose en déterminant le poids de cuivre qui reste en solution, après l'action de la liqueur de Fehling, par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude. Pour cela, ces auteurs séparent l'oxyde cuivreux par filtration, puis ajoutent au liquide un léger excès de SO^2H^2 et environ 1 gr. d'iodure de potassium. Il se forme de l'iodure cuivreux et de l'iode libre en quantité proportionnelle au cuivre présent, et on dose cet iode par l'hyposulfite.

M. Maquenne, ayant eu l'occasion d'appliquer cette méthode à un grand nombre de liqueurs d'origine végétale, a reconnu qu'elle peut se simplifier ; il suffit, pour cela, d'effectuer le titrage sur le liquide brut, tenant encore suspension l'oxyde cuivreux, et en

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1898, p. 103.

présence d'un *grand excès* de SO^4H^2 , qui facilite la réaction de l'iodure de potassium sur le sulfate de cuivre.

Mode opératoire. — Dans une fiole à fond plat de 125 cc., on introduit 10 cc. de liqueur de Fehling (formule Pasteur), puis une quantité de liquide sucré telle qu'il s'y trouve moins de 50 milligr. de glucose, et enfin de l'eau, de manière que le volume total du mélange soit exactement 30 cc.. On chauffe rapidement ; on maintient pendant deux minutes à une douce ébullition, puis on refroidit sous un courant d'eau et on ajoute, sans filtrer, 20 cc. de SO^4H^2 étendu (10 cc. SO^4H^2 et 10 cc. d'eau) et 10 cc. d'iodure de potassium à 10 p. 100.

On titre alors immédiatement la liqueur par l'hyposulfite à 2 p. 100 en présence de l'amidon.

La liqueur de Fehling ayant été titrée d'avance de la même manière, on sait combien il reste de cuivre au maximum dans la solution, et, par conséquent, combien il y en a eu de réduit par le sucre.

Le poids du cuivre précipité n'étant pas, comme on le sait proportionnel à celui du sucre, il est bon de dresser d'avance une table de comparaison semblable à celle d'Allihn, que l'on traduit sous forme de courbe.

Le tableau suivant donne les volumes d'hyposulfite qui correspondent à des quantités connues de saccharose, interverti par la méthode ordinaire.

Sucre en milligr.	Hyposulfite en cc.	Sucre en milligr.	Hyposulfite en cc.
2.5	0.90	30	10.95
5.0	1.80	35	12.70
10	3.75	40	14.45
15	5.65	45	16.15
20	7.45	50	17.80
25	9.20		

X. R.

Caractérisation du sucre de l'urine des diabétiques. — M. LE GOFF (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 21 novembre 1898). — Le sucre contenu dans l'urine des diabétiques est du glucose ; mais quel est celui des seize isomères du glucose qui doit être considéré comme identique à celui qu'on trouve dans l'urine des diabétiques ? Sur ce point, l'accord n'est pas complet ; néanmoins, la plupart des auteurs admettent que le sucre diabétique est le glucose β , c'est-à-dire celui qui provient de l'hydratation de l'amidon.

M. Le Goff a repris l'étude de cette question, et il a, à cet effet, extrait le glucose pur de l'urine des diabétiques par le procédé suivant : il a évaporé l'urine dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse ; concentré à ce point, le sirop a été abandonné dans

un endroit frais, et il s'est pris en masse cristalline au bout d'une quinzaine de jours ; les cristaux ont été broyés et lavés à froid avec l'alcool à 90°, afin d'enlever l'urée et les matières colorantes et extractives de l'urine, ainsi que la plus grande partie des chlorures ; ils ont été ensuite dissouts dans l'alcool à 95° bouillant ; la solution a été filtrée sur du noir animal exempt de chlorures et de phosphates, puis soumise à la cristallisation dans le vide ; le glucose s'est déposé le premier en cristaux fins et brillants, qui ont été séparés des eaux-mères et repris plusieurs fois de la même façon par l'alcool à 95°.

Le glucose pur ainsi obtenu a pour formule $C^6H^{12}O^6 + H^2O$; les cristaux ont la forme de prismes à base rectangulaire ; ils fondent un peu au-dessous de 100 degrés ; ce glucose fermente avec la levure de bière et réduit la liqueur de Fehling ; il est dextrogyre ($\alpha_D = 49^{\circ}46'$). Traité par la phénylhydrazine, il donne une osazone qui cristallise en fines aiguilles jaunées, fusibles à 230 degrés (point de fusion de l'osazone du glucose δ , d'après M. Bertrand).

M. Le Goff a préparé l'acide gluconique du glucose obtenu par lui, et le gluconate de chaux qu'il a préparé, en solution à 5 p. 100, avait pour pouvoir rotatoire spécifique $\alpha_D = 6^{\circ}53'$, chiffre voisin de $6^{\circ}13'$, qui représente le pouvoir rotatoire du gluconate de chaux provenant du glucose δ .

De ces diverses expériences, M. Le Goff conclut que le sucre des urines diabétiques est généralement le glucose δ .

Recherche et dosage de l'acétone ordinaire avec le sulfate de mercure. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus* du 5 décembre 1898, p. 963). — L'auteur a constaté que les acétones de la série grasse forment, avec le réactif au sulfate de mercure employé en grand excès, des combinaisons insolubles ou peu solubles, répondant à la formule $\{SO^4Hg^2\}_3HgO\}_4CO.R^2$ (1).

RECHERCHE DE L'ACÉTONE. — Trois cas se présentent, suivant que l'acétone est en solution dans l'eau, dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool éthylique ; mais le sulfate de mercure doit toujours être en grand excès par rapport à l'acétone mise en œuvre. Les solutions aqueuses ne doivent pas renfermer plus de 10 gr. d'acétone par litre, et les solutions méthyliques plus de 20 gr. ; les solutions plus concentrées seront donc ramenées par dilution à ces limites de concentration.

a) *Solutions aqueuses.* — On mélange dans un tube à essai 2 cc. de solution d'acétone et 2 cc. de réactif mercurique. On plonge le tube dans l'eau bouillante, et si, après 10 minutes, il ne s'est pas produit de trouble ou de précipité, le liquide ne renferme

(1) Voir la formule de ce réactif dans les *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 391, et 1898, p. 165.

pas d'acétone. La proportion d'acétone est, au contraire, d'autant plus grande que le précipité est plus abondant et se forme plus rapidement. Le précipité apparaît brusquement, mais sa masse augmente si l'on prolonge l'ébullition; on peut ainsi décèler 0 gr. 02 d'acétone par litre de solution aqueuse.

b) *Solutions méthyliques.* — On met dans le tube à essai 2 cc. de l'alcool méthylique à analyser, 2 cc. d'eau et 4 cc. de réactif mercurique, car l'alcool méthylique précipite à chaud le sulfate de mercure.

c) *Solutions éthyliques.* — Pour les solutions éthyliques, il est nécessaire de diluer suffisamment pour que le liquide entrant en réaction ait un titre alcoolique inférieur à 2°, sinon il se précipite à chaud du sulfate mercurieux formé par réduction.

DOSSAGE DE L'ACÉTONE. — Dans un flacon de 90 cc., on met 25 cc. de réactif mercurique et 25 cc. de solution d'acétone, en ayant soin d'observer : 1° que la quantité d'acétone mise en œuvre ne dépasse pas 50 milligr.; 2° que le degré alcoolique soit ramené à 10° pour les solutions méthyliques, et à 4° pour les solutions éthyliques. Après avoir bouché le flacon et ficelé le bouchon de liège, on porte au bain-marie bouillant pendant 10 minutes. On laisse refroidir, et on recueille le précipité sur un filtre taré; on le lave à l'eau froide; on le dessèche et on multiplie le poids du précipité par 0,06, pour avoir le poids d'acétone existant dans la prise d'essai.

On peut également mettre dans un vase à saturation 20 cc. du liquide obtenu en complétant à 100 cc. le contenu du flacon et filtrant; on ajoute 15 cc. d'ammoniacque au cinquième, 50 à 60 cc. d'eau et 10 cc. d'une solution de cyanure de potassium équivalente à une liqueur N/10 de nitrate d'argent. On se sert d'iodure de potassium comme indicateur et on verse le nitrate d'argent N/10 jusqu'à trouble persistant. La quantité d'acétone par litre du liquide, dont on a pris 25 cc. pour l'essai, est donnée par la formule :

$$x = (n - 0,4) \times 0 \text{ gr. } 3$$

n étant le nombre de cc. de solution d'argent.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré. — M. A. RAWITCH (1) (*Annales de*

(1) L'étude dont nous donnons ici la traduction presque textuelle a été entreprise en 1896 par un chimiste russe, M. Rawitch, élève de l'Université de Kieff, sous la direction du professeur H. Bounguè, qui dit, dans la pré-

l'Université de Kieff, juillet 1898). — Les premières tentatives, pour réaliser un procédé permettant de supprimer l'emploi de l'hydrogène sulfuré dans l'analyse qualitative, sont dues à M. Bichoff. Ce procédé, inconnu du monde scientifique, a été publié en 1882 par le *Jahresber. über die Fortschritte der Chemie*. Au point de vue bibliographique, on constate qu'avant le procédé Rawitch, plusieurs procédés ont été proposés pour simplifier l'emploi des réactifs dans l'analyse qualitative des métaux. Le premier de ces procédés appartient à Zettnow et a été publié par les *Pogg. Ann.* (1867, p. 324); dans ce procédé, Zettnow supprime l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium. Le second procédé est celui du Dr Bichoff, qui, déjà cité plus haut, conserve le sulfure d'ammonium et supprime l'acide sulfhydrique. En 1883, M. Orlovsky a publié, dans le *Journal de la Société physico-chimique russe*, quelques tentatives dans le même sens. M. Eyster, de son côté, a publié, en 1885, dans le *Jahresber.*, ses essais sur ce sujet.

Outre les procédés précédents, il en existe d'autres, qui suppriment soit l'hydrogène sulfuré seul, soit le sulfure d'ammonium seul, soit ces deux réactifs à la fois. Parmi ces procédés, il faut citer celui de M. Fröhle, publié par le *Jahresber.* (1886, p. 765), le procédé d'Antony et Niccoli, publié par le *Chem. Centralblatt* (1890), le procédé de M. Tarugi, paru dans le *Chem. Centralblatt* (1895, p. 805), et celui de Reiss (*Jahresber.*, 1884, p. 1154).

Procédé Zettnow. — Zettnow remplace l'hydrogène sulfuré par le zinc, qui sépare, dans des solutions faiblement acides, les métaux appartenant au groupe du cuivre et de l'arsenic. Pour supprimer le sulfhydrate d'ammoniaque dans l'analyse des métaux du troisième groupe, Zettnow procède de la façon suivante : il sépare d'abord le baryum dans la solution primitive des métaux de ce groupe; ensuite, il introduit dans la solution des autres métaux du même groupe le carbonate de baryte. Celui-ci précipite l'alumine, l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer. Pour analyser les métaux des groupes IV et V de la classification ordinaire des bases, Zettnow sépare l'antimoine et le plomb au moyen de AzO^3H . L'arsenic est décelé au moyen de l'appareil de Marsh en présence des autres métaux.

Le procédé de Zettnow peut être représenté par le schéma suivant :

a) La solution n° 1 des métaux des cinq groupes est soumise tout d'abord à l'action de HCl; on obtient :

Face qui accompagne le travail de M. Rawitch, que le mérite de son élève consiste, non pas dans l'idée originale, qui, comme on verra plus loin, appartient à M. Bichoff, professeur de chimie du collègue de Cologne, mais dans la marche et dans la simplicité du procédé. L'éminent professeur russe appelle ce procédé *procédé de Bichoff-Rawitch*, et espère qu'il rendra service aux chimistes et à tous ceux qui s'intéressent à l'analyse qualitative des métaux.

Un précipité qui contient : Une solution n° 2.
argent, mercure au minimum et
plomb.

b) En traitant la solution n° 2 par SO^2H^2 , on obtient :

Une solution n° 3.

Un précipité contenant : *ba-*
ryum, strontium, plomb et une
petite quantité de *calcium*.

On partage la solution n° 3 en deux portions, qui forment ainsi
la solution n° 4 et la solution n° 5.

c) On cherche dans la solution n° 4 les métaux alcalins :

L'ammoniaque, par l'ébullition avec l'eau de baryte ;

La soude et *la potasse*, par la coloration de la flamme ; pour cette
réaction, on traite préalablement la solution n° 4, débarrassée de
l'ammoniaque, par le carbonate d'ammoniaque.

d) En traitant la solution n° 5 par le zinc, on obtient :

Un précipité des métaux des
groupes IV et V.

La solution n° 6 des métaux
du groupe III, du *magnésium*,
du *calcium* et des alcalis, déjà
trouvés.

On traite ensuite le précipité obtenu par AzO^3H ; cette réaction
donne :

Un précipité, qui renferme
l'étain et *l'antimoine*.

La solution n° 7.

La solution n° 7, contenant le *mercure*, le *cuivre*, le *cadmium* et
le *bismuth*, est traitée par la soude caustique en présence du
chlorure d'ammonium ; on obtient :

En précipité : le *bismuth*.

En solution : le *cuivre* et le
cadmium.

On cherche le *cuivre* au moyen du ferrocyanure de potassium,
et le *cadmium* au moyen de la soude caustique, qui précipite ce
métal, lorsque le réactif est en excès.

En dissolvant le précipité contenant *l'étain* et *l'antimoine*, on
détermine *l'étain* au moyen du sublimé (précipité blanc).

Le mercure est décelé dans une portion de la solution n° 7
au moyen du chlorure d'étain.

e) La solution n° 6 est traitée par le carbonate de baryte ; on obtient :

En précipité : l'aluminium, le chrome et le fer (1).

Une solution n° 8, contenant : le zinc, le manganèse, le nickel, le cobalt, le magnésium et le calcium.

En traitant la solution n° 8 par le carbonate d'ammoniaque, on obtient :

En précipité : le manganèse et le calcium.

En solution n° 9 : le magnésium, le nickel, le cobalt et le zinc.

La dernière solution, traitée par le phosphate acide de soude, donne :

Le magnésium en précipité.

En solution : le nickel et le cobalt.

On cherche le manganèse dans le précipité, en le fondant avec la soude ; le calcium se recherche au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

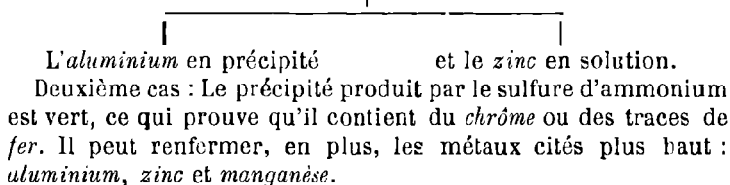
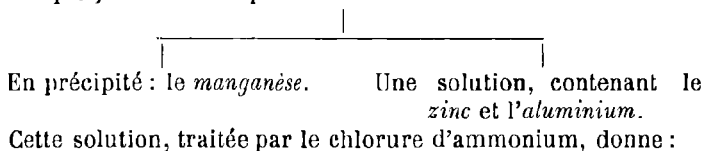
Le nickel et le cobalt sont décelés par les procédés ordinaires.

Pour la recherche de l'arsenic, Zettnow se sert de l'appareil de Marsh. Le même auteur cherche le zinc dans la solution primitive : il traite, d'abord, la solution par HCl et SO^2H^2 , pour séparer les métaux précipités par ces acides. Puis, il traite le liquide filtré par la soude caustique ; après avoir fait bouillir le mélange, il filtre de nouveau et traite la solution filtrée par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque. Il filtre encore une fois, et, dans le liquide filtré, il cherche le zinc par le ferrocyanure de potassium. Le procédé de Zettnow est moins précis que le procédé employé ordinairement. Ainsi, les métaux alcalins se constatent au moyen de la flamme, qu'ils colorent différemment : c'est une preuve peu précise. Le calcium passe en partie dans la solution des métaux du groupe III. Il n'y existe pas de procédé pour la séparation de l'arsenic et du zinc des autres métaux. La recherche de l'or et du platine n'est même pas mentionnée.

(1) Dans ce procédé, les peroxydes de manganèse, de nickel et de cobalt ne se transforment pas en oxydes ; c'est ce qui explique pourquoi le carbonate de baryte précipite, comme dans le procédé ordinaire, outre l'aluminium, le chrome et le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt. De plus, en présence de l'acide chromique, la réaction devient inverse : $\text{K}^2\text{CrO}^4 + \text{BaCO}^3 = \text{BaCrO}^4 + \text{K}^2\text{CO}^3$.

Remarque de l'auteur.

par HCl, et on soumet la solution obtenue à l'action de la soude caustique ; la réaction produit :



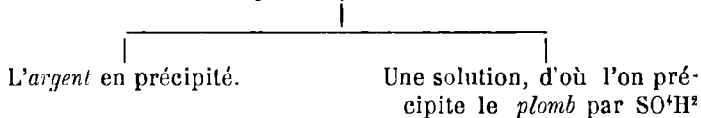
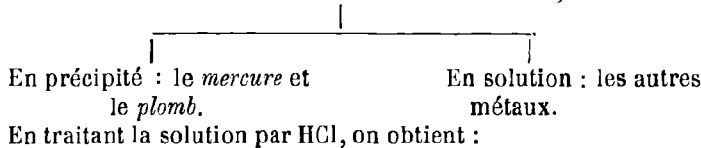
Dans ce cas, on dissout également le précipité dans HCl, et, en traitant la solution obtenue par la soude caustique, on sépare le *chrome* du *zinc* et de l'*aluminium*. On élimine ensuite l'*aluminium* de la solution au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque.

Troisième cas : Le précipité est noir ; il contient du sulfure de fer, ainsi que les autres métaux du même groupe. Si l'on dissout le précipité dans HCl, on obtient une coloration verte, ce qui prouve que la solution contient du *chrome*.

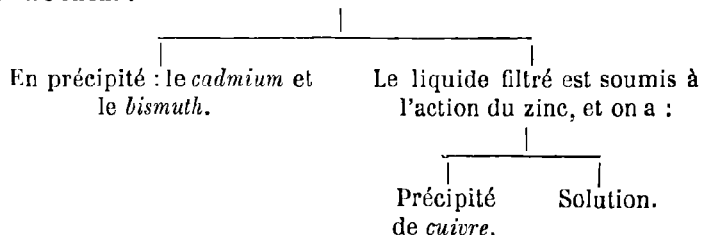
Dans ce cas, on sépare le *zinc* et l'*aluminium* du *fer* par la soude caustique.

d) Métaux, appartenant au groupe du *cuivre*, ainsi que le *nickel* et le *cobalt*.

On chauffe les sulfures de ces métaux avec AzO^3H ; on obtient :



La solution filtrée est traitée par le carbonate d'ammoniaque, et on obtient :



En traitant cette solution filtrée par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis par HCl, on obtient la séparation du zinc, du nickel et du cobalt.

Le précipité de cadmium et de bismuth est attaqué ensuite par HCl; on verse de l'eau dans la solution obtenue: le bismuth se précipite à l'état d'oxychlorure. Le liquide filtré contient le cadmium.

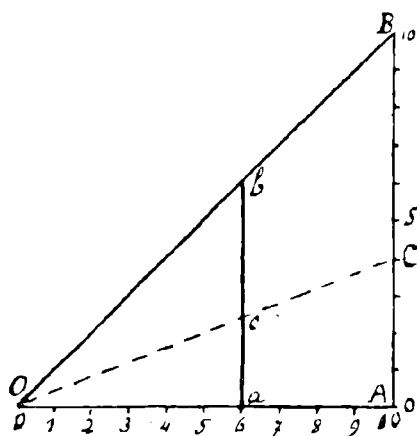
Ce procédé, comme celui de Zettnow, présente peu de certitude, parce que le sodium et le strontium se reconnaissent également au moyen de la coloration de la flamme. D'autre part, Bichoff n'indique pas comment il faut séparer les métaux alcalino-terreux. La distinction des métaux du groupe III, au moyen de la soude caustique, manque de précision; enfin, la recherche du cadmium est inexacte.

(A suivre).

Détermination graphique des résultats d'analyses.

— M. F. de WALQUE (*Bull. Assoc. belge des Chimistes*, Juillet 1898, p. 136). — L'auteur utilise les propriétés des triangles semblables et applique au calcul des analyses chimiques la formule $y = ax$. Si, dans le triangle rectangle isocèle OAB, on joint l'origine O des ordonnées à un point quelconque C de la verticale AB, cette droite coupe toute parallèle ab en un point c dans la proportion $\frac{AB}{AC} = \frac{ab}{ac}$ d'où $ac = \frac{AC}{AB} \times ab$. Or $\frac{AC}{AB}$ est constant,

et, si AB égale l'unité, AC en est une partie, qui devient le multiplicateur de la quantité ab pour obtenir ac .



Pour construire le graphique, on prend une grande feuille de papier quadrillé en millimètres, et on y trace un grand carré portant 100 divisions dans chaque sens. On porte sur le côté droit, et dans le sens vertical du tableau, le multiplicateur, c'est-à-dire la proportion centésimale du corps cherché contenu dans le corps traité. Par exemple :

11,1 pour l'hydrogène contenu dans l'eau ;

13,7 pour le soufre contenu dans le sulfate de baryte ;

24,7 pour le chlore contenu dans le chlorure d'argent, et ainsi de suite.

Supposons maintenant qu'on veuille, par exemple, déterminer

graphiquement la quantité de chlore correspondant au chlorure d'argent; on fixe le point *c* sur l'échelle verticale AB à la division 24,7, multiplicateur donné par les divers traités d'analyse.

Soit, par exemple, un poids : 0.524 de chlorure d'argent; la verticale *ab*, élevée à la division 52,4, coupe en *c* la droite OC à la hauteur 12,9; c'est-à-dire que 0 gr. 524 de chlorure d'argent contiennent 0 gr. 129 de chlore.

On peut ainsi constituer, sur ce tableau, de nouvelles droites, telles que OC, correspondant aux dosages les plus usuels dans les laboratoires.

Dosage du bismuth dans le sous-nitrate de bismuth. — M. O. SPINDLER (*Südd. Apoth. Zeit.*, 1898, p. 375). — L'auteur dose volumétriquement le bismuth dans le sous-nitrate en transformant d'abord celui-ci en chlorure, précipitant le métal à l'état d'oxychlorure, et titrant au moyen du nitrate d'argent l'excès de chlore restant dans la liqueur.

Voici le mode opératoire : Dans un ballon d'environ 200 cc., on introduit une quantité pesée (environ 2 gr. 5) de sous-nitrate de bismuth séché à l'air; on ajoute un peu d'eau, puis 25 cc. de solution de potasse normale et on fait bouillir; on laisse refroidir et l'on sature l'excès de potasse avec la liqueur normale d'HCl en présence de la phénolphthaléine comme indicateur. On ajoute alors 100 cc. d'HCl normal et on redissout le précipité formé en chauffant légèrement. Il faut avoir soin de fermer exactement le ballon par un bouchon de caoutchouc et de verser l'acide aussi près que possible de la surface du liquide; on laisse ensuite refroidir; on ajoute 10 cc. de solution normale de chlorhydrate d'ammoniaque; le précipité qui se forme est de l'oxychlorure de bismuth; on sature de nouveau l'acidité du liquide au moyen de la potasse normale; le contenu du ballon est alors versé dans une fiole jaugée de 500 cc.; on complète avec les eaux de lavage; on agite, et, après avoir laissé légèrement déposer, on filtre rapidement une portion du liquide sur un filtre sec; on prélève 10 cc. du filtratum, et on y titre le chlore au moyen de la liqueur N/10 de nitrate d'argent.

On connaît donc, d'une part, la quantité totale de chlore qui a été ajoutée à la liqueur sous forme d'HCl normal et de chlorhydrate d'ammoniaque normal, et, d'autre part, la quantité de chlore restant dans la liqueur. La différence donne le chlore qui est resté à l'état insoluble sous forme d'oxychlorure de bismuth. Il est facile d'en déduire la teneur en bismuth, sachant que la formule de l'oxychlorure est BiOCl.

C. F.

Dosage volumétrique du bismuth dans les sels à acides organiques. — M. O. SPINDLER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1898, p. 653). On mélange la combinaison bismu-

thique avec 4 fois son poids de carbonate de soude exempt de chlore ; on l'introduit dans un creuset de fer d'une capacité de 400 cc. environ, au fond duquel on a d'abord placé un peu de nitrate de potasse exempt de chlore ; on recouvre le mélange d'une légère couche de nitrate de potasse ; on ferme le creuset, et on le porte au rouge pendant quelques minutes. Lorsque le creuset est froid, on en détache la masse fondue, qu'on place dans un bûcher et qu'on traite par l'eau ; on filtre pour séparer la partie insoluble contenant le bismuth sous forme de $\text{Bi}^2 \text{O}^3$; on redissout ce résidu dans un peu d' AzO^3H ; puis on ajoute de la lessive de potasse exempte de chlore, jusqu'à réaction alcaline. Au bout de quelques instants, on redissout le précipité qui s'est formé au moyen d'une quantité connue d' HCl titré, et on continue le dosage comme l'auteur l'a précédemment indiqué (1) pour le dosage du bismuth dans le sous-nitrate.

L'auteur a reconnu que, bien que le chlorhydrate d'ammoniaque contribue à rendre le précipité d'oxychlorure de bismuth plus tenu, il est inutile d'en ajouter.

L'auteur a également constaté que la destruction du benzoate de bismuth, par le procédé ci-dessus, donne lieu à des projections et qu'il ne faut introduire celui-ci dans le creuset porté au rouge que par petites portions.

C. F.

Recherche du carbonate de soude dans le bicarbonate de soude. — M. KUBLI (*Archiv der Pharmacie*, 1898, p. 5). — Le procédé recommandé par Kubli repose sur ce fait qu'une solution aqueuse d'un bicarbonate de soude ne renfermant pas plus de 2 p. 100 de carbonate ne précipite pas une solution de chlorhydrate de quinine contenant 0 gr. 40 de ce sel pour 100 gr. d'eau distillée. Pour éviter toute perte de quinine, cette solution ne doit pas être filtrée ; elle se conserve inaltérée pendant plus d'un mois, si l'on a soin de la maintenir à l'abri de l'air et de la lumière.

Pour faire l'essai, on prépare une solution de 3 gr. du bicarbonate à examiner dans 50 gr. d'eau, et on opère dans un endroit où la température ne dépasse pas 10 degrés. On doit éviter avec soin les secousses et les soubresauts et n'agiter la solution qu'en tournant doucement le flacon. A 10 cc. de la solution de quinine, on ajoute 10 cc. de la solution de bicarbonate de soude ; avec le bicarbonate exempt de carbonate, le mélange doit rester limpide. S'il y a un léger louche, il disparaît aussitôt en tournant doucement le tube. Au bout de cinq minutes au plus, il se forme peu à peu un précipité. Lorsque le bicarbonate essayé renferme plus de 2 p. 100 de carbonate, il se forme *immédiatement* un trouble qui ne disparaît pas par agitation.

C. F.

(1) Voyez le travail précédent.

Essai du bicarbonate de soude. — M. SKUBICH (*Apotheker Zeit.*, 1898, p. 644). — L'auteur préconise le procédé suivant : 1 gr. de bicarbonate de soude est dissous, en agitant doucement, dans 20 cc. de solution de potasse N/10, à laquelle on ajoute ensuite 40 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 ; on ajoute 3 gouttes de phénolphthaléine, et, après repos, on titre l'excès d'alcali au moyen de HCl N/10. On ne doit pas avoir à employer plus de 8 cc. 35 d'acide. Ce procédé permet d'apprécier 2 p. 100 de mono-carbonate. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Trattato di chimica applicata alla igiene, bromatologia, clinica, medicina legale, par GIUSTINIANI et SCOGNAMIGLIO, professeurs à l'Université de Naples. — 1^{er} volume comprenant 475 pages, prix 10 francs. — La publication du premier volume de ce traité vient d'être terminée. Elle comprend les généralités sur la technique chimique et physique, l'analyse qualitative et quantitative des composés minéraux et organiques, l'analyse électrolytique et la technique microscopique et bactériologique. Nous rappelons que l'ouvrage complet se composera de 3 volumes.

Atlanti di microscopia applicata alla clinica, igiene, bromatologia, par GIUSTINIANI et SCOGNAMIGLIO, 1 volume de 141 pages, contenant 68 planches. Prix 15 francs. — L'atlas de MM. Giustiniani et Scognamiglio est présenté sous une forme très claire et très méthodique. Ils traitent successivement des sédiments normaux et pathologiques de l'urine, du sang, du lait, des parasites végétaux et animaux, des microorganismes ; c'est la première partie de l'atlas consacrée à la clinique. La seconde partie est consacrée aux substances alimentaires et à l'hygiène. Les figures représentent l'examen microscopique du lait, du beurre, de la viande, des conserves, des farines, du pain, du miel, du vin, de la bière, du café, du thé, du poivre, du cacao, du tabac, des fibres textiles, de l'air et de l'eau.

Cet atlas rendra de grands services à tous ceux qui sont appelés à s'occuper de ces questions de clinique et d'hygiène. X. R.

Dosage des cendres dans les matières grasses, par le Dr A. DELECOEUELLERIE. Gand, impr. Stepmann. Brochure de 14 p. in 8, très documentée.

Les recettes du distillateur, par Ed. FIERZ, 1 vol. de 149 pages, (Gauthier-Villars, éditeur, 53, quai des Grands-Augustins). Prix 2 fr. 75. — Ce petit volume ne contient aucune théorie, aucune étude trop générale, mais uniquement des *recettes*.

Après une vingtaine de pages de généralités, l'auteur donne les recettes de fabrication de 140 liqueurs, crèmes, amers, spiritueux et sirops

divers, et termine par l'indication de la composition de divers colorants indispensables au distillateur.

Ce petit volume pourra rendre de grands services aux fabricants de liqueurs ; il intéressera également les pharmaciens et les chimistes appelés à donner des conseils sur ces questions ou à analyser des liqueurs.

Le contrôle chimique de la distillerie agricole, par D. SIDERSKY, 1 brochure de 32 pages. — L'auteur, en sa qualité de chimiste-conseil du Syndicat de la distillerie agricole, a dû s'occuper du contrôle scientifique des distilleries de betteraves, et il a résumé dans cette brochure les quatre rapports annuels qu'il a présentés sur ce sujet. L'examen microscopique était fort important pour ce contrôle ; l'auteur a fait figurer dans sa brochure huit photographures représentant l'examen microscopique des liquides en fermentation.

Action de l'acide sulfureux sur les produits sucrés, par D. SIDERSKY, 1 brochure de 34 pages.

Annuaire du Bureau des longitudes pour 1899. — 1 vol. de 784 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 4 fr. 50. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de science. Parmi les notices de cette année, signalons tout spécialement celle de l'ingénieur-constructeur P. GAUTIER, sur le *Sidérostat à lunette de soixante mètres de foyer et de 1^m23 d'ouverture*, qu'il construit pour l'Exposition de 1900 ; la *Notice sur les ballons-sondes*, par M. BOUQUET DE LA GRYE, et la *Notice sur la Géodésie moderne en France*, par le colonel BASSOT.

Les eaux-de-vie et liqueurs, par X. ROCQUES. — 1 vol. de 224 pages, avec 64 figures. (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix du volume, cartonné à l'anglaise : 5 fr. — L'industrie des eaux-de-vie de vin est, sans contredit, l'une des principales sources de richesse de notre pays. Elle est néanmoins peu connue, même dans ses grandes lignes. Chacun sait qu'on obtient l'eau-de-vie en soumettant le vin à la distillation, en le brûlant, pour employer l'expression consacrée. Mais il n'est pas exagéré d'ajouter que cette donnée par trop élémentaire suffisait d'ordinaire jusqu'ici à satisfaire la curiosité, non seulement des gens du monde, mais celle de la plupart des chimistes.

Il n'en sera plus de même désormais, grâce au joli volume que vient de nous donner M. Rocques, et dans lequel chacun trouvera les renseignements les plus précis, les plus complets sur la question des eaux-de-vie et liqueurs. Nul n'était mieux placé que M. Rocques pour mener à bien une pareille tâche : depuis de longues années, notre collègue s'est fait une véritable spécialité de l'étude de l'industrie des alcools ; ses recherches d'ordre exclusivement chimique sont consignées dans une foule de mémoires originaux et dans son très intéressant volume de l'Encyclopédie Léauté. Aujourd'hui, c'est un livre de vulgarisation qu'il nous donne : c'est un exposé, d'une lecture facile, des divers procédés employés pour la préparation des eaux-de-vie de vin, de fruits (pommes, poires, cerises, prunes), du rhum, du whisky ; c'est une suite extrêmement intéressante de chapitres consacrés à l'examen des diverses liqueurs, des fruits à l'eau-de-vie, des eaux aromatiques distillées, des sirops ; c'est,

enfin, une remarquable étude des eaux-de-vie et liqueurs au point de vue hygiénique et fiscal.

Le volume est illustré de nombreuses figures, planches et cartes. L'auteur n'a négligé aucune occasion de traduire les résultats de ses recherches par des graphiques qui en font immédiatement saisir la portée ; l'exécution typographique, enfin, ne laisse rien à désirer.

Qu'il nous soit permis, en terminant cette trop courte présentation, d'adresser toutes nos félicitations à M. Rocques et de prédire à son petit *Traité des eaux-de-vie et liqueurs* un succès bien mérité.

L. MAGNIER DE LA SOURCE.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Prix de l'Académie des sciences. — Nous sommes heureux de féliciter notre distingué collaborateur, le D^r Carles, de Bordeaux, membre du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, pour la récompense bien méritée (prix de 2.000 francs) que vient de lui décerner l'Académie des sciences, dans sa séance publique annuelle du 19 décembre 1898, pour sa brochure sur les *Dérivés tartriques du vin*.

Nos félicitations également à M. Bocquillon, qui est aussi membre du Syndicat des chimistes et auquel le Ministre de l'intérieur vient de décerner, sur la proposition de l'Académie de médecine, une médaille de bronze pour ses travaux sur les produits des colonies françaises.

Chimistes experts pour l'analyse des beurres. —

Par arrêté en date du 29 décembre 1898, M. le Ministre de l'agriculture a ajouté aux deux listes que nous avons publiées en 1898 (pages 142 et 250) et qui comprenaient les noms des chimistes-experts chargés de l'analyse des échantillons de beurre et de margarine, prélevés en vertu de la loi du 16 avril 1897, les noms suivants :

1^o M. Dubernard, directeur de la station agronomique de Lille.

2^o M. Raux, chimiste à Avesnes (Nord).

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 6 juillet au 17 août 1898 (1).

279.993. — 23 juillet 1898. — Otto. — Perfectionnement dans la préparation de l'iodoforme.

280.142. — 28 juin 1898. — Société Action Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de l'éther méthylique de l'acide anthranilique.

280.514. — 11 août 1898. — Société Geigy et C^o. — Nouveau procédé pour la préparation des aldéhydes paramidés aromatiques et de leurs dérivés substitués.

280.638. — 17 août 1898. — Kreis. — Procédé de préparation de l'éther diphenyltartrique.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNEOUD & C^o.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage volumétrique du fer en solution chlorhydrique. Une méthode oubliée.

Par M. WILLENZ.

Le meilleur dissolvant des minerais de fer étant l'acide chlorhydrique concentré, c'est en solution chlorhydrique, le plus souvent, qu'il y a lieu de doser le fer. Il est certain que, de toutes les méthodes volumétriques proposées et généralement suivies, c'est la méthode au caméléon qui est la plus commode, la moins compliquée, la plus facile à exécuter, méthode d'autant plus précieuse qu'elle nécessite l'emploi d'une liqueur titrée qui groupe de nombreuses applications dans les laboratoires d'analyses. Malheureusement, elle ne se prête guère au dosage du fer en solution chlorhydrique, parce que l'on constate, à côté de la réaction principale, une réaction secondaire : décomposition du permanganate par l'acide chlorhydrique, avec mise en liberté de chlore. Ce dégagement de chlore libre tend à fausser les résultats, en ce sens qu'on emploiera un volume de permanganate plus grand qu'il n'est nécessaire pour oxyder tout le sel ferreux et qu'on trouvera, par conséquent, plus de fer que n'en renferme réellement l'échantillon examiné.

D'après Ostwald (1), cette décomposition serait due à une action catalytique exercée par les sels de fer, car la réaction ne dépend pas seulement de la présence d'acide chlorhydrique et de permanganate. On peut, en effet, doser par le permanganate, avec la plus grande exactitude, l'acide oxalique en solution chlorhydrique, sans que l'on constate la moindre trace de chlore mis en liberté.

Lœwenthal et Lenssen (2) avaient constaté que la quantité de chlore dégagé est en raison directe de la quantité d'acide chlorhydrique. Après le titrage, il s'établit une sorte d'équilibre entre le chlore, l'acide chlorhydrique et l'oxyde ferreux, de sorte que toute nouvelle quantité de chlore serait liée à la quantité d'oxyde ferreux ; toute nouvelle quantité d'oxyde ferreux se combinerait au chlore, mais toute nouvelle quantité d'acide chlorhydrique soustrairait l'oxyde ferreux à l'action subséquente du chlore.

Si l'on titre donc une solution chlorhydrique de fer, il y a, à la

(1) Ostwald. *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chemie*, p. 127.

(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1862, 1, p. 329.

fin de l'opération, une quantité de chlore mis en liberté, correspondant aux quantités d'acide chlorhydrique et d'oxyde ferreux en présence, et on emploiera, dès lors, plus de caméléon pour oxyder tout le fer de la solution. Mais si l'on introduit, dans la même liqueur, une nouvelle quantité d'oxyde ferreux, on obtient des résultats plus exacts, parce que la quantité de chlore sera à peu près la même, et il faudra moins de caméléon que dans le premier cas.

Fresenius (1) a confirmé les observations de Læwenthal et Lenssen, et, se basant sur ces données, il recommande de procéder de la manière suivante : La prise d'essai est diluée à 250 cc., dont on prélève 50 cc., que l'on laisse couler dans une grande quantité d'eau (environ 1 litre), fortement acidifiée par l'acide sulfurique, et on titre. On ajoute à cette liqueur une nouvelle portion de 50 cc. de la liqueur primitive, et on titre une seconde fois. Les volumes de caméléon employés diffèrent assez sensiblement, mais, en répétant cette opération trois, quatre et même cinq fois, on finit par obtenir des chiffres concordants.

Certes, en opérant ainsi, on obtient des résultats presque exacts, mais on conçoit aisément combien cette manière de procéder est longue et fastidieuse, et il est douteux qu'elle jouisse d'une grande vogue.

On a donc cherché un autre moyen pour combattre l'action nuisible de l'acide chlorhydrique, et on a proposé d'additionner la liqueur ferrugineuse de certaines substances capables de produire l'effet désiré. Zimmermann (2) recommande l'emploi du sulfate manganéux, et, effectivement, la présence de ce sel exclut tous les inconvénients précités.

Suivant M. de Koninek (3), l'influence de ce sel s'explique probablement par la tendance qu'il a à former, avec le permanganate, un sel manganique, qui servirait d'intermédiaire entre le réactif et le sel ferreux, ou encore par la formation momentanée de chlorure manganique, par suite de l'absorption du chlore produit. C'est précisément l'addition de sulfate manganéux, en partie du moins, qui constitue l'originalité de la méthode dont il va être question, la méthode de C. Reinhardt.

On en cherchera vainement la description dans les ouvrages que l'on a l'habitude de consulter.

Mohr-Classen (*Titriméthode*, 6^e éd., 1886) ; Fresenius (*Traité*

(1) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1862, 1, p. 361.

(2) *Ber. der Deuts. Chem. Ges.* 1884, 15, p. 779.

(3) *Traité de chim. analyt. min.*, t. II, p. 365.

d'analyse chimique, 6^e éd. franc., 1891); Silva (*Traité d'analyse chimique*, 1891); De Koninck (*Traité de chim. anal. min.* 1894); Crookes (*Selected Methods in chemical analysis*, 3^e éd., 1894); Medicus (*Maasanalyse*, 6^e éd., 1895); Sutton (*Volumetric analysis*, 7^e éd., 1896); Fleurent (*Manuel d'analyse chimique*, 1898), Denigès (*Précis de chimie analyt.* 1898); Arth (*Recueil de procédés de dosage*, 1898); Winkler (*Maasanalyse*, 2^e éd., 1898); Schimpf (*Volumetric analysis*, 1898) ne la mentionnent même pas, et Campredon (1), dans son important ouvrage tout récent, la traite en quantité négligeable et se contente de lui consacrer, en passant, une vingtaine de lignes à peine.

On voit donc que l'on peut parler à juste titre de « méthode oubliée », et l'on me permettra de la rappeler en quelques mots. Je dirai, tout d'abord, que j'ai appris à la connaître, il y a trois ans environ. en feuilletant un petit opuscule allemand, très utile sous beaucoup de rapports, et dont il n'existe pas, autant que je sache, de traduction française : c'est le *Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien*, par A. Ledebur (4^e éd. 1895, p. 22). Depuis cette époque, j'emploie de préférence la méthode en question, et elle me donne des résultats parfaitement exacts et concordants. Je n'hésite pas à la recommander vivement, tant au point de vue de la rapidité d'exécution qu'au point de vue de l'exactitude, d'autant plus que je l'ai contrôlée bien souvent, soit par une autre méthode volumétrique, soit par une méthode gravimétrique. J'ai dit déjà que Reinhardt ajoute à la solution ferrugineuse chlorhydrique du sulfate manganeux, pour détruire l'action nuisible de l'acide chlorhydrique. Mais ce qui, à mon avis, rend la méthode éminemment avantageuse, c'est l'emploi d'un réducteur à action rapide : le chlorure stanneux.

D'un autre côté, comme il n'est pas possible de n'en ajouter exactement que la quantité nécessaire pour réduire tout le sel ferrique, on se trouve toujours en présence d'un excès de chlorure stanneux qui pourrait gêner l'opération, et, pour neutraliser cet excès, on ajoute du chlorure mercurique. Il se forme, de cette manière, du chlorure stannique et du chlorure mercurieux, tous deux inactifs vis-à-vis du permanganate. Le précipité de chlorure mercurieux est très minime, lorsque le chlorure stanneux n'a pas été ajouté en trop fort excès ; la liqueur ne perd rien de sa transparence, et le terme du titrage, c'est-à-dire l'apparition de la teinte rosée, est très facile à saisir. Mais si l'on ajoute un notable excès de réducteur, le précipité de chlorure

(1) *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, 1898, p. 456.

mercureux, très volumineux, retarde quelque peu l'apparition du point final, et, dans ce cas, il convient de recommencer l'opération. C'est également en vue de faciliter l'appréciation du point final que Reinhardt préconise l'addition d'acide phosphorique. Il se produit, dans ces conditions, du phosphate ferrique incolore, et non du chlorure ferrique, dont la couleur jaune détermine, avec la couleur violette du permanganate, une teinte bâtarde peu franche. Je ne considère pas cette addition d'acide phosphorique comme nécessaire, car, en diluant convenablement la solution à titrer, la teinte du chlorure ferrique est tellement insignifiante qu'elle n'exerce aucune influence sur le terme du titrage. La méthode nécessite donc, à côté d'une liqueur titrée de permanganate, les réactifs suivants :

1° Une solution de chlorure stanneux. Dissoudre 60 gr. d'étain granulé dans 250 cc. d'acide chlorhydrique ($d = 1.19$), diluer à 500 cc., filtrer à travers l'amianté, ajouter à la solution filtrée 500 cc. d'acide chlorhydrique ($d = 1.12$) et 1 litre d'eau.

2° Une solution de chlorure mercurique saturée à froid.

3° Une solution de sulfate manganoux. Dissoudre 200 gr. de ce sel cristallisé dans 1 litre d'eau et ajouter à cette solution 200 cc. d'acide sulfurique concentré.

Lorsqu'on veut obtenir des résultats rigoureusement exacts, il faut, pour fixer le titre du caméléon, opérer, autant que possible, dans les mêmes conditions que le dosage proprement dit. Je pars, à cet effet, d'un minerai de fer dont la teneur en fer a été très exactement déterminée ; j'emploie une hématite rouge, dont la solution chlorhydrique est diluée de telle manière que chaque centimètre cube équivaut à 0 gr. 005 de fer.

Voici comment il faut opérer ; on prélève 50 cc , que l'on laisse couler dans un matras d'un litre de capacité environ, et on porte à l'ébullition. Au moyen d'une burette, on ajoute le chlorure stanneux, que l'on verse d'abord par centimètre cube, et ensuite, lorsque la liqueur ferrugineuse tend à se décolorer, goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore. On aura soin d'agiter vivement après chaque addition. De cette manière, on évite un trop grand excès de chlorure stanneux, et, en répétant l'opération, on sait la quantité de réducteur qu'il faudra ajouter. La réduction faite, ce qui demande 2 minutes à peine, on ajoute 60 cc. de solution de sulfate manganoux, 600 cc. d'eau froide, et finalement 50 cc. de solution de chlorure mercurique. La liqueur est alors prête à être titrée.

Pour doser, par ce procédé, le fer dans un minerai de fer, on opérera exactement de la même manière. On attaquera, suivant

les cas, 0,5 à 1 gramme de minerai par 20 à 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré. L'attaque peut être faite dans le matras même dans lequel on fait la réduction et le titrage, car il n'est pas du tout nécessaire d'éliminer le résidu insoluble, si l'on a eu soin de calciner légèrement le minerai pour détruire les matières organiques et les produits carbonés, il va sans dire qu'il faut désagréger le résidu insoluble, lorsque le minerai n'est pas entièrement attaqué par l'acide chlorhydrique, mais ici encore on peut se dispenser de séparer la silice mise en liberté.

Recherche du formol dans les matières alimentaires.

PAR M. FERDINAND JEAN.

Le formol ayant la propriété de former des composés insolubles avec la gélatine et les matières albuminoïdes et de passer à l'état insoluble en se polymérisant, il n'est pas toujours facile de déceler la présence de ce corps, lorsqu'il a été ajouté en faible proportion dans les matières alimentaires. D'autre part, les réactions indiquées comme permettant de reconnaître l'aldéhyde formique sont communes avec d'autres aldéhydes, entr'autres l'aldéhyde acétique, qui se rencontre fréquemment dans les produits fermentés et dans les viandes fumées ; il est donc important de pouvoir déceler le formol insolubilisé et de le différencier des autres aldéhydes.

Le procédé et les réactions auxquelles nous avons recours pour effectuer ces recherches dans les matières alimentaires, le lait par exemple, consistent à additionner environ 100 cc. de lait de 4 à 5 gouttes de SO^2H^2 , puis à le chauffer vers 80 degrés pendant dix minutes, afin de coaguler les albuminoïdes ; on passe ensuite le tout dans un ballon de 300 cc., dans lequel on ajoute un excès de sulfate de soude sec en poudre ; on raccorde le ballon à un réfrigérant, et l'on distille environ 50 cc. de liquide, qu'on soumet aux réactions suivantes :

1° Avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux (bisulfite de rosaniline), on obtient une coloration groseille, qui se développe plus ou moins rapidement et qui vire au violet rougeâtre par addition de quelques gouttes d'HCl.

2° Avec l'eau d'aniline, et par agitation, on observe un trouble laiteux.

3° Avec le réactif de Nessler, il se forme un précipité jaune rougeâtre, passant au brun noirâtre.

4° Avec une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine, on

obtient un trouble laiteux, et il se forme une coloration bleue par addition de nitroprussiate de soude et de lessive de soude.

Cette réaction, indiquée par Vitali, est très sensible; nous avons constaté que l'aldéhyde acétique, traité dans les mêmes conditions, fournit une coloration rouge groseille.

Lorsqu'on a obtenu ces diverses réactions avec le distillatum, la présence du formol, quoique fort probable, doit encore être contrôlée par la réaction suivante, qui nous a été indiquée par M. Trillat.

Le liquide obtenu par distillation est additionné de 3 gouttes de SO^2H^2 et d'environ 10 gouttes de diméthylaniline, puis chauffé dans un tube bouché, pendant une demi-heure, à 40 degrés; on agite deux ou trois fois au cours du chauffage, puis on transvase le tout dans une capsule de porcelaine; on rend le mélange alcalin par la soude; on porte à l'ébullition, afin de chasser l'excès de diméthylaniline, et l'on continue l'ébullition, en remplaçant, au besoin, l'eau évaporée, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur de ce produit; puis, on acidifie par l'acide acétique, et on ajoute dans le liquide une trace d'oxyde puce de plomb, qui produit une coloration bleue intense en présence du tétraméthyl-diamidodiphénylméthanehydrol, formé par le formol; cette réaction est, à notre connaissance, la seule qui soit nettement caractéristique de l'aldéhyde formique.

En opérant la distillation, comme nous venons de l'indiquer, en solution saturée de sulfate de soude, tout le formol combiné aux matières albuminoïdes du lait passe dans le distillatum, car la caséine restée dans le ballon, séparée par le filtre et lavée à l'eau distillée, ne fournit ni coloration groseille, lorsqu'on la malaxe avec le bisulfite de rosaniline, ni coloration rougeâtre virant au brun avec le réactif de Nessler.

Lorsqu'il s'agit de rechercher le formol dans les viandes, les conserves alimentaires, etc., la matière est divisée, broyée avec l'eau acidulée par SO^2H^2 et le tout est soumis à la distillation en présence d'un excès de sulfate de soude, et l'on recherche le formol dans le distillatum par les réactions ci-dessus indiquées.

Perfectionnement dans le procédé de recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

PAR M. A. TRILLAT.

Dans un travail précédent (1), je faisais prévoir la possibilité de simplifier et d'améliorer la méthode décrite par moi.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 294.

Cette méthode, tout imparfaite qu'elle était à son début, permettait, cependant, de déceler facilement 1 p. 100 d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

A la suite de nombreux essais entrepris depuis cette époque, j'ai pu arriver à introduire dans le procédé plusieurs changements qui le rendent assez sensible pour permettre de reconnaître la présence de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique à une dilution de 0,4 et même de 0,2 p. 100.

Je me bornerai à donner ici la description du nouveau procédé simplifié, sans rappeler les considérations théoriques qui ont été développées dans mon premier article.

On mesure un certain volume de l'alcool à essayer, correspondant à 10 cc. d'alcool absolu. Dans certains cas, si l'alcool contient moins de 1 p. 100 d'alcool méthylique, il est préférable de le rectifier et d'opérer sur les premières parties distillées. Par addition d'eau, on amène le liquide à un volume de 150 cc. Le mélange est mis dans un ballon de 500 cc., à goulot peu élevé; on y ajoute 70 cc. d'acide sulfurique au 1/5^e, et, en une seule fois, 15 gr. de bichromate de potasse en poudre. Après agitation et 20 minutes de contact, on distille directement, sans employer d'appareil à fractionnement. Les 25 premiers cc. de liquide distillé sont rejetés; on continue la distillation jusqu'à ce que l'on ait obtenu 100 nouveaux cc. de liquide, qui sont mis à part.

Condensation. — 50 cc. du liquide distillé sont additionnés de 1 cc. de diméthylaniline soigneusement rectifiée, puis versés dans un flacon bouché à l'émeri de 75 cc. de capacité. Ce flacon, hermétiquement bouché, est placé sur un bain-marie à une température d'environ 70 à 80 degrés, pendant 3 heures, en ayant soin de l'agiter deux à trois fois.

La condensation terminée, on rend le liquide franchement alcalin par addition de soude; on distille la diméthylaniline dans un ballon de 100 cc. Pour éviter les soubresauts, on y ajoute quelques débris de verre ou de porcelaine. On arrête la distillation lorsque le volume distillé atteint environ 25 cc.

Oxydation. — On acidifie par l'acide acétique le liquide restant dans le ballon et on agite. Pour obtenir la réaction bleue, indice de la présence de l'alcool méthylique, on en verse quelques cc. dans un tube à essai, et on laisse tomber 4 à 5 gouttes d'eau contenant du bioxyde de plomb en suspension (1 gr. environ dans 100 cc. d'eau). L'oxydation donne lieu à une coloration qui, après atténuation momentanée, apparaît à l'ébullition avec une belle nuance bleue analogue au bleu de la liqueur de Fehling.

L'alcool éthylique qui ne contient pas d'alcool méthylique ne

doit donner aucune coloration bleue, si l'opération a été bien conduite.

Pour évaluer les quantités d'alcool méthylique contenu dans l'alcool éthylique, on compare l'intensité des colorations avec des types préparés à l'avance. Cette comparaison par voie colorimétrique peut se faire de plusieurs manières : dans nos essais, lorsqu'il s'est agi d'évaluer la quantité d'alcool méthylique, nous avons opéré simultanément avec un type contenant 1 p. 100 d'alcool méthylique. Il faut avoir soin de ramener à un même volume le résidu contenu dans le ballon, après l'enlèvement de la diméthylaniline. Les réactions colorées sont effectuées en même temps, et la comparaison avec le type indique, avec l'approximation inhérente à tout procédé colorimétrique, la teneur en alcool méthylique. J'ai appliqué la nouvelle méthode simplifiée dans des séries de recherches faites au Laboratoire des Douanes et Contributions indirectes, et on a pu constater qu'on peut caractériser l'alcool méthylique dans des échantillons n'en contenant que 0.2 p. 100.

La présence de l'alcool méthylique au 1/1000 se reconnaît tout aussi facilement, si l'on a soin de procéder à un fractionnement soigné de l'alcool à essayer. La méthode est donc d'une grande sensibilité ; le mode opératoire que j'ai adopté est peut-être encore simplifiable ; les deux points sur lesquels l'attention doit se porter sont les suivants : la purification de la diméthylaniline et son éloignement absolu après la condensation.

Ce procédé est assez rapide : on peut, en quatre heures, faire simultanément quatre essais. L'application de la méthode à la recherche de l'alcool méthylique dans les liqueurs fait l'objet d'une étude spéciale que je publierai prochainement.

Sur la détermination de la densité des corps pulvérulents.

PAR M. E. LENOBLE.

Dans le n° 1 des *Annales de chimie analytique* de l'année 1899, M. Vandevyver fait, à la méthode que nous avons publiée (1), les observations suivantes : 1° elle introduit des erreurs que le mode opératoire laisse passer inaperçues ; 2° elle est longue, et il y a avantage à simplifier les opérations.

1° A la première objection, nous répondons que nous ne comprenons pas comment des erreurs peuvent passer inaperçues

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 361.

dans notre procédé et ne pas exister dans la méthode de M. Bremer, que préfère M. Vandevyver, car les valeurs p_1 , p_2 , p_3 et p_4 sont des fonctions d'inconnues parfaitement déterminées ; elles dépendent, en effet : 1° du volume du flacon ; 2° du volume du corps ; 3° du poids du corps ; 4° de la densité des liquides employés, de même que, dans le procédé de M. Bremer, que décrit M. Vandevyver, les valeurs H et H' de la première opération, h et h' de la seconde opération, dépendent de la même manière : 1° du volume du ballon ; 2° du volume de la partie DD' ; 3° du volume du corps ; 4° de la densité du liquide employé.

Par conséquent, nous ne voyons aucune raison pour que des erreurs puissent passer inaperçues dans un cas plutôt que dans l'autre.

2° En ce qui concerne la deuxième objection, nous prétendons que notre procédé exige un nombre de *déterminations* moins considérable que le procédé Bremer ; en effet, dans le cas d'une poudre soluble dans l'eau (qui est le plus compliqué), il suffit de la réalisation de *cinq* équilibres sur la balance, pour obtenir une densité absolument exacte (si l'on opère toujours avec le même flacon et le même liquide, ce nombre peut se réduire à *deux*) ; en ajoutant, pour trois de ces opérations, le remplissage du flacon jusqu'au trait de repère, cela fait, en tout, *huit* opérations ou mesures, tandis que, dans la méthode Bremer, il faut :

1° Mesurer H en affleurant en D ;

2° Mesurer H' en affleurant en D' ;

3° Mesurer la pression atmosphérique ;

4° et 5° Déterminer le poids du corps, opération qui se fait, je suppose, par double pesée, et qui exige donc la réalisation de deux équilibres ;

6° Mesurer de nouveau h en affleurant en D ;

7° Mesurer h' en affleurant en D' ;

8° Faire écouler le mercure *exactement* de D en D' et le peser ;

9° 1^{er} équilibre ;

10° 2^e équilibre.

En tout, dix opérations, dont quatre pesées. Par conséquent, le nombre des opérations n'est pas inférieur à celui exigé par notre méthode.

Nous ajoutons que l'appareil de M. Bremer est un véritable volumétre et qu'il présente, par conséquent, tous les inconvénients et les défauts des volumètres ordinaires.

D'autre part, tous les laboratoires ne possèdent pas les instruments coûteux qu'exige ce procédé : *volumétre, baromètre de précision, cathétomètre* ou dispositif imaginé par M. Vandevyver,

tandis qu'on se procure aisément et à bon marché un flacon à densité.

3° Enfin, il est très difficile, sinon impossible, d'introduire intégralement, sans perte aucune, dans l'appareil Bremer ou dans tout autre appareil, un poids exact d'une poudre pesée *séparément*.

Nous nous permettrons, en terminant ces observations, de faire remarquer que M. Vandevyver, dans ses calculs, ne tient pas compte de la poussée de l'air, qui exerce une grande influence sur la détermination du poids d'une poudre.

Nous ajouterons que les résultats obtenus par son procédé sont en apparence très satisfaisants, mais qu'il néglige de donner le degré de précision de l'appareil. Quant à nous, nous avons donné, dans notre travail sur *les céruses* (Gauthier-Villars, éditeur), les résultats de nos déterminations.

Nous consignons ici les valeurs de m obtenues avec deux flacons *différents*, provenant conséquemment de valeurs de p_1, p_2, p_3, p_4 , essentiellement distinctes.

$$m = \frac{p_1 - p_2}{p_4 - p_3}$$

	Grand flacon	Petit flacon
1 ^{er} échantillon . . .	1,45755	1,45730
2 ^e —	1,44755	1,44763
3 ^e —	1,44592	1,44589
4 ^e —	1,44626	1,4460
5 ^e —	1,44668	1,44679
6 ^e —	1,44760	1,44763
7 ^e —	1,44770	1,44768

Note relative au dosage des matières organiques dans les produits de sucrerie.

Par M. D. SIDERSKY.

L'analyse d'un produit sucré comprend généralement les dosages suivants : *sucre cristallisable, glucose, eau, cendres et matières organiques*. Les quatre premiers éléments sont dosés par des méthodes particulières, qui ont été maintes fois décrites dans les ouvrages ; quant aux *matières organiques*, elles sont ordinairement calculées par différence ; or, ce procédé manque absolument de précision, et nous allons montrer que les résultats qu'il donne ne sont même pas approximatifs.

• Nous avons fait cette constatation au cours d'une étude spéciale

que nous avons entreprise dans le but de définir l'action de l'acide sulfureux sur les produits sucrés, et alors que nous avons à effectuer plusieurs analyses complètes de mélasses. Celles-ci, au nombre de trois, provenant de fabriques travaillant par des procédés différents, nous ont donné, à l'analyse ordinaire, les résultats suivants :

	A	B	C
Polarisation	45.30	44.20	43.70
Glucose	0.00	0.00	0.35
Cendres	9.90	10.10	10.80
Eau (dosee par dessiccation avec du sa- ble quartzeux).....	27.55	30.40	28.13
Matières organiques (inconnu).....	17.25	15.30	17.02
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00
Inversion Clerget.....	44.78	43.60	44.17
Pureté réelle.....	62.4	63.5	60.8
Pureté Balling.....	61.0	60.9	57.7.
Coefficient salin.....	4.57	4.35	4.05
Alcalinité (en CaO).....	0.980	0.433	0.044

S'il n'y a pas lieu de mettre en discussion certains dosages, il nous semble que l'*inconnu*, c'est-à-dire la différence entre 100 et la somme des dosages effectués, *reste dans l'inconnu*, et ne peut nullement représenter la valeur des matières organiques, d'abord parce que nous dosons les cendres par incinération sulfurique, en appliquant aux sulfates le coefficient 0,90, qui n'est peut-être pas exact, et, d'autre part, parce que ce coefficient de 0,90, qui doit conduire au poids des cendres carbonatées, n'indique pas le poids réel de la matière minérale, les matières organiques formant des carbonates par combustion.

Nous avons alors procédé au dosage direct des cendres carbonatées, en suivant la méthode classique (1), c'est-à-dire en carbonisant dans une grande capsule 5 grammes de mélasse, en lessivant à l'eau chaude la masse carbonisée, jusqu'à disparition de la réaction alcaline, en brûlant séparément le charbon épuisé et en y ajoutant ensuite les carbonates évaporés à sec. En prenant certaines précautions non indiquées dans les ouvrages, mais résultant des premiers tâtonnements, nous avons obtenu les valeurs consignées dans le tableau ci-dessous, lesquelles s'écartent beaucoup de celles résultant de l'incinération sulfurique.

D'autre part, nous avons titré, avec l'acide normal, chacune des cendres carbonatées, en l'exprimant provisoirement en *acide carbonique*. En déduisant de ces chiffres l'*acide carbonique préexistant dans la mélasse*, calculé simplement d'après l'alcalinité, nous avons obtenu l'*acide carbonique résultant de la combustion des acides*

(1) Voir Sidersky, *Traité d'analyse des matières sucrées*, (Paris 1890) p.170.

organiques. Avec ces données, il est aisé d'évaluer exactement la teneur de la mélasse en *substances minérales réelles*, dont le poids est égal à celui des cendres carbonatées, diminué de celui de l'acide carbonique résultant de la combustion des acides organiques. Voici les résultats :

	A	B	C
a. Cendres carbonatées	8.64	8.40	8.78
b. Acide carbonique total	2.60	2.09	2.42
c. Acide carbonique préexistant dans la mélasse	0.078	0.104	0.044
d. Acide carbonique résultant de la combustion (b — c)	2.52	1.99	2.38
e. Substance minérale (a — d)	6.12	6.41	6.40
Cendres carbonatées p. 1 de cen- dres sulfatées (au lieu de 0,90)	0.79	0.72	0.73

Nous ne nous arrêtons pas longtemps à la question des cendres, qui ne nous intéresse qu'indirectement. Une fois en possession du poids réel des substances minérales, nous l'avons introduit, à la place des cendres, dans les analyses citées plus haut, et nous sommes arrivé aux résultats suivants :

	A	B	C
Polarisation	45.30	44.20	43.70
Glucose	0.00	0.00	0.35
Non-sucre minéral	6.12	6.11	6.40
Non-sucre organique	24.03	19.29	24.42
Eau	27.55	30.40	28.13
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Les analyses ainsi obtenues sont très instructives à plusieurs points de vue. Nous y remarquons surtout que *la quantité du non-sucre organique est, en réalité, bien plus élevée qu'on ne le suppose généralement à la suite de données analytiques conventionnelles et incomplètes*. Cette petite expérience nous a prouvé encore la nécessité d'élargir le cadre de nos investigations, au lieu de nous confiner dans les formules habituelles.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Azoture de calcium. — M. MOISSAN (*Comptes rendus* du 10 octobre 1898). — Si l'on introduit du calcium cristallisé pur dans une nacelle de nickel, au milieu d'un tube de même métal, qu'on fait traverser par un courant d'azote pur et sec, et si l'on chauffe pendant deux heures au moins jusqu'au rouge sombre, c'est-à-dire vers 1,200 degrés, il se produit

de l'azoture de calcium, et cette combinaison se forme avec incandescence.

L'azoture de calcium a une couleur rappelant celle du bronze ; d'après M. Moissan, la coloration jaune du calcium obtenu par les chimistes avant lui était due à l'azoture de calcium dont il était souillé.

La composition de l'azoture de calcium répond à la formule Az^2Ca^2 . Il présente un certain nombre de réactions très vives avec le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, le soufre et le phosphore ; il est détruit par le carbone à haute température ; avec l'alcool anhydre, il fournit de l'ammoniaque et de l'éthylate de chaux. Il se décompose au contact de l'eau froide en fournissant de l'ammoniaque.

Oxygène obtenu par électrolyse. — M. SIGALAS (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bordeaux* de septembre 1898). — L'auteur a eu l'occasion de déterminer la pureté d'un échantillon d'oxygène comprimé à 120 atmosphères, qui avait été préparé industriellement par électrolyse de l'eau distillée.

Il a introduit dans un eudiomètre 3 cc. 4 de cet oxygène, puis un excès d'hydrogène pur ; le volume total des deux gaz était 13 cc. 85 ; après avoir fait passer l'étincelle électrique, le volume était réduit à 4 cc. 6 ; le volume de gaz disparu était donc de 9 cc. 25 ; le tiers de ce volume est composé d'oxygène, soit 3 cc. 08. Comme il y avait 3 cc. 4 de ce gaz dans l'eudiomètre, et comme, d'autre part, la totalité de ce gaz s'est combinée à l'hydrogène pour former de l'eau, on doit conclure à la présence de 0 cc. 02 d'impuretés dans les 3 cc. 4 d'oxygène, mis en expérience, soit 0,645 p. 100, d'où il résulte que l'oxygène essayé contenait 99,35 p. 100 d'oxygène pur.

Dosage du zinc métallique dans la poudre de zinc. — M. HORSIN-DÉON. (*Bull. Assoc. des chimistes de sucrerie et de distillerie*, octobre 1898, p. 346). — L'auteur a cherché à utiliser les réactifs ordinaires des laboratoires de chimie sucrière. Il emploie la réaction connue du zinc métallique sur les sels de cuivre.



On se sert, à cet effet, des 2 liqueurs de Soxhlet qui suivent : *liqueur n° 1* : 173 gr. de sel de Seignette et 50 gr. de soude caustique pour 500 cc. ; *liqueur n° 2* : 3½ gr. 64 de sulfate de cuivre pour 500 cc. En mélangeant 10 cc. de liqueur n° 1 avec 10 cc. de liqueur n° 2, on obtient 20 cc. de liqueur bleue, qui se décolorent avec 10 cc. de solution de glucose à 4 p. 100. Ces 3½ gr. 64 de sulfate de cuivre, qui contiennent 8 gr. 785 de cuivre, sont réduits par 9 gr. 178 de zinc.

Si, dans 100 cc. de liqueur n° 2, on met 0 gr. 184 de zinc,

pur, la liqueur sera entièrement décolorée et ne bleuera pas en ajoutant les 10 cc. de la liqueur n° 1. Au contraire, si le zinc n'est pas pur, l'addition de la liqueur n° 1 donnera une coloration bleue. En terminant la décoloration par la solution glucosique, la lecture sur la burette donnera immédiatement et sans calculs le p. 100 de matières étrangères contenues dans la poudre de zinc.

En effet, puisque 20 cc. de liqueur de Fehling sont décolorés par 10 cc. de liqueur glucosique, si, après l'action du zinc, il faut, par exemple, 1 cc. 2 de liqueur glucosique, c'est que la poudre de zinc contenait 12. p. 100 d'impuretés.

Mode opératoire. — Peser dans une petite capsule de porcelaine ou un petit verre à fond plat 0 gr. 184 de zinc. Verser dessus 10 cc. de la liqueur n° 2 (neutralisée au préalable par un alcali) ; agiter avec une baguette de verre, jusqu'à ce que la solution cuprique ne se décolore plus. Filtrer sur un petit filtre dans le tube à glucose, laver à l'eau chaude, puis ajouter 10 cc. de la liqueur n° 1. Décolorer la liqueur filtrée par la solution glucosique, comme dans les dosages ordinaires de glucose.

Chacune de ces opérations ne demandant que quelques minutes, et les réactions étant très sensibles, on fait un dosage exact en très peu de temps.

Dosage du soufre et des alcalis dans le foie de soufre. — M. le Dr BARTHE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 décembre 1898). — Les procédés qui ont été proposés pour le dosage du soufre total dans le polysulfure de potassium n'ayant pas donné à M. Barthe de résultats suffisamment exacts, il a eu recours à la méthode suivante : il a pris une solution du foie de soufre dans lequel il voulait doser le soufre total, et il a commencé par s'assurer que cette solution ne renfermait pas de métaux terreux ; il a pris ensuite 1 à 2 cc. de la solution en question, à laquelle il a ajouté 10 cc. de lessive de potasse ou de soude pure et concentrée, 25 cc. d'eau distillée et 30 cc. d'une solution d'hypobromite de soude ; il a porté le mélange à l'ébullition, et il a ajouté une quantité d'HCl suffisante pour faire apparaître des vapeurs de brome remplissant le bécherglass dans lequel était placé le mélange ; tout en maintenant l'ébullition, il a continué à ajouter HCl par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur fût devenue limpide ; dans la solution ainsi obtenue, il a précipité à l'état de sulfate de baryte SO^4H^2 provenant de l'oxydation du soufre, et il a dosé le sulfate de baryte selon les règles habituelles.

Le foie de soufre renferme généralement du polysulfure mixte de potassium et de sodium ; pour doser l'alcali, M. Barthe a pris 2 cc. de solution de ce foie de soufre, qu'il a additionnée de 20 cc. d'eau distillée et de 5 cc. de SO^4H^2 pur ; il a fait bouillir et il a jeté sur un double filtre mouillé ; il a lavé le filtre, et le filtratum

a été ensuite évaporé ; puis M. Barthe a incinéré le résidu dans une capsule de porcelaine tarée ; l'augmentation de poids de la capsule donne la quantité de sulfate de soude et de sulfate de potasse anhydres qui se sont formés. Dans la solution aqueuse de ces sels, il a précipité SO^4H^2 à l'état de sulfate de baryte ; la proportion de SO^4H^2 obtenue et celle des sulfates permettent de connaître, à l'aide d'équations appropriées, les proportions relatives de potassium et de sodium contenues dans le foie de soufre analysé. On trouve ces équations dans le *Traité d'analyse chimique* de Jagnaux, 1888, p. 182.

Dosage volumétrique de l'acide borique. — M. COPAUX (*Comptes rendus* du 14 novembre 1898, p. 757). — Le procédé de dosage de l'acide borique suivi par l'auteur est plus rapide que les méthodes pondérales et repose sur les observations suivantes :

L'acide borique n'a pas d'action sur l'hélianthine ou orangé Poirrier n° 3, qui vire au rouge par les acides forts ; on peut donc doser l'alcali combiné à l'acide borique dans les borates alcalins. Il est, au contraire, impossible de doser volumétriquement, par un alcali titré, l'acide borique libre en solution aqueuse. Les borates alcalins, sauf les métaborates, éprouvant une dissociation intense au contact de l'eau ; au moment de la saturation théorique, la liqueur contient un mélange d'acide borique, de borax et d'alcali, et le virage n'a aucune netteté. Ce titrage de l'acide borique est cependant exact lorsque l'on ajoute à la liqueur de la glycérine, de la mannite ou un alcool polyatomique. En effet, si, à une solution concentrée de mannite, on ajoute une goutte d'acide borique, le mélange fait virer nettement au rouge le tournesol, et cette réaction acide disparaît par addition d'une grande quantité d'eau. Si, dans une solution concentrée de mannite en excès, on verse une molécule de borax, la mannite s'empare de l'une des molécules d'acide borique du borax, pour former un éther, tandis qu'il reste le mono ou métaborate. Le liquide devient acide au tournesol, de telle façon qu'il faut exactement un équivalent de soude pour le ramener à neutralité. Le virage s'observe très bien, et l'exactitude de la méthode est satisfaisante, à la condition de déterminer le titre de l'alcali par l'acide borique, dans des conditions de concentration analogues à celles du dosage. L'auteur a remarqué, en outre, que cette opération peut être exécutée avec une solution alcoolique de soude et servir à la détermination du bore dans les éthers boriqués, l'alcali étant titré avec de l'hydrate borique dissous dans l'alcool. La présence de l'alcool méthylique fausse les indications du virage.

L'auteur propose le mode opératoire suivant :

Pour déterminer l'alcali et l'acide borique contenus dans un borate soluble, on prépare les liqueurs suivantes :

1° Une solution aqueuse de soude caustique à 10 gr. environ par litre et décarbonatée par ébullition en présence de la chaux éteinte.

2° Une solution contenant 2 volumes de glycérine à 30° pour 1 volume d'alcool à 95°.

La matière pesée est dissoute dans environ 5 cc. d'eau et additionnée de 2 gouttes d'hélianthine ; on sature par SO^4H^2 titré, jusqu'à virage au rose ; on a ainsi la quantité d'alcali.

On ajoute ensuite à la liqueur deux fois son volume de glycérine alcoolisée, et on verse la soude titrée jusqu'à l'apparition d'une teinte rose en présence de la phénolphthaléine.

On prend alors un poids déterminé (0 gr. 5 environ) d'hydrate borique, purifié par cristallisation et séché dans le vide en présence de SO^4H^2 ; on le dissout dans un volume d'eau égal à la somme des volumes d'eau, d'alcali et d'acide employés dans l'opération précédente ; on ajoute la même quantité de glycérine ; on sature par la soude en présence de la phénolphthaléine et l'on en déduit la valeur de 1 cc. de soude en bore ou en acide borique.

Le rapport des volumes de soude employés dans les deux opérations permet de déterminer la richesse de la matière en acide borique.

Il est bon de vérifier si la solution de glycérine vire bien au rose par l'addition d'une goutte de soude en présence de la phénolphthaléine et de ne jamais employer un volume de glycérine inférieur au tiers du volume total qu'occupe le liquide à la fin de l'opération.

X. R.

Influence de la glycérine sur le dosage de l'extrait sec dans les vins. — M. J. LABORDE (*Revue de viticulture* du 24 décembre 1897, p. 723). — On sait que la glycérine, qui bout seulement à 294 degrés, émet déjà à 100 degrés une certaine quantité de vapeurs et qu'elle est, par conséquent, en partie chassée, quand on dessèche le vin, pour en déterminer l'extrait sec, suivant la méthode du Comité consultatif des Arts et Manufactures. L'auteur a déterminé la quantité de glycérine éliminée dans ces conditions. Il a dosé, pour cela, la glycérine dans un certain nombre de vins et dans leur extrait sec. Il a ainsi trouvé que la perte en glycérine avait varié de 0 gr. 30 à 2 gr. 54 par litre, dans des vins renfermant de 4 gr. 35 à 6 gr. 60 de ce corps. Cette perte correspond à une quantité de glycérine variant de 5,4 à 35,6 p. 100 du poids de la glycérine. L'auteur a remarqué que la proportion de glycérine volatilisée variait avec la nature du vin. Très faible, en général, pour les vins nouveaux, elle ne dépasse guère le tiers du poids initial pour les vins vieux, qui sont plus dépourvus de sucre, de matières colloïdes, et, en somme, plus pauvres en matières extractives.

On peut admettre approximativement que, pour la moyenne des vins, la proportion de glycérine volatilisée pendant le dosage de l'extrait est de 10 p. 100 de la quantité initiale contenue dans le vin.

On considère assez couramment que la différence obtenue entre le poids de l'extrait dans le vide et celui de l'extrait à 100 degrés représente assez approximativement la teneur du vin en glycérine. Cette manière de voir ne repose, suivant l'auteur, sur aucun fondement sérieux, et, s'il y a une différence entre les deux extraits représentant à peu près le poids de la glycérine, elle est purement fortuite.

Voici, en effet, les résultats obtenus avec 5 échantillons de vin nouveau pris au hasard :

Extrait dans le vide	Extrait à 100 degrés	Différence	Glycérine		Différence
			dans le vin	dans l'extrait à 100 degrés	
30 gr. 7	23 gr. 5	7 gr. 2	6 gr. 47	6 gr. 29	0 gr. 18
37 — 4	32 — 1	5 — 3	7 — 72	7 — 60	0 — 12
25 — 8	20 — 0	5 — 8	5 — 79	5 — 79	0 — 00
21 — 0	18 — 2	2 — 8	5 — 00	4 — 60	0 — 40
28 — 2	21 — 7	6 — 5	7 — 47	7 — 40	0 — 07

M. Laborde se demande par quoi est constituée la plus grande part des différences qui existent entre les deux extraits ; il pense qu'il faut l'attribuer, en partie, à l'eau retenue dans l'extrait dans le vide sous forme de combinaisons décomposables à une température supérieure à la température ordinaire. Il pense que, par conséquent, il serait logique d'opérer la dessiccation dans le vide, mais à une température de 60 degrés environ. Une opération de ce genre ne présenterait, dit-il, aucune difficulté pratique ; elle aurait, en outre, l'avantage de confondre en un seul les deux chiffres d'extrait, dont l'un n'est pas plus voisin que l'autre de la vérité (1).

X. R.

(1) J'ai cherché à me rendre compte, dans une série d'expériences que je me proposais de publier dans ce journal, de l'influence des divers éléments du vin sur la détermination de l'extrait sec à 100 degrés et dans le vide. Ces expériences ont porté notamment sur les sucres (glucose et lévulose), le tannin, les acides organiques et la glycérine. M. Laborde me paraît avoir parfaitement raison au sujet de l'état d'hydratation. Pour les sucres, en particulier, la différence entre l'extrait sec à 100 degrés et l'extrait dans le vide est assez considérable. Quand on évapore, en effet, à 100 degrés des solutions de glucose ou de lévulose, additionnées d'acide tartrique, il y a une perte de poids très notable, provenant des modifications chimiques subies par le mélange. D'autre part, ces mêmes sucres, desséchés dans le vide, conservent une molécule d'eau, ce qui correspond à une augmentation de poids de 10 p. 100 environ.

Au sujet du mode de détermination de l'extrait, mon préparateur, M. Sellier, a fait des essais pour le modifier dans le sens qu'indique M. Laborde ; ses expériences ne sont pas encore terminées.

X. Rocques.

Études analytiques sur les diverses espèces de farines destinées à l'alimentation; réactions diverses. — M. A. VAN BASTELAER (*Journ. de pharm. et de chimie*, juillet 1898, p. 49). — L'auteur fait une macération avec 5 parties d'eau et 1 partie de farine, pendant 4 heures, à une température de 11 à 12 degrés. Pour le lin et le sarrasin, il est nécessaire d'employer 10 parties d'eau.

Le seigle donne un liquide de macération plus visqueux que ceux de froment, de riz, d'épeautre, d'orge, d'avoine, etc. Le liquide de macération des légumineuses possède la propriété de mousser par l'agitation; celui du maïs a un aspect roussâtre.

Acide picrique. — On l'emploie en solution saturée; la proportion doit être grande pour obtenir la précipitation.

La plupart des farines précipitent par cet acide; le précipité est floconneux, se déposant bien, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide phosphorique trihydraté.

Le sarrasin donne un précipité moins soluble que les autres dans cet acide. Le riz bluté ne donne aucune réaction par l'acide picrique. Les légumineuses et le lin se distinguent par la grande abondance du précipité.

Alcool. — Le riz, l'orge, le sarrasin, les légumineuses et le lin donnent un précipité par l'alcool; les autres farines se troublent. Le sarrasin donne un coagulum compact et flottant.

Quant aux légumineuses et au lin, les précipités sont abondants, mais tous sont solubles dans l'ammoniaque, contrairement à ce qui a lieu pour le précipité de l'orge. Celui-ci est donc, avec le riz, le seul qui soit insoluble dans l'ammoniaque, sauf le coagulum du sarrasin, avec lequel il n'est pas possible de le confondre.

La lenteur extrême que le précipité du riz met à se séparer de la liqueur est caractéristique et peut servir à distinguer le précipité dû à l'orge de celui dû au riz, qui, du reste, est moins abondant que le premier.

Recherche de la viande de cheval dans le saucisson. — M. BASTIEN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 décembre 1898). — Parmi les procédés qui ont été préconisés pour la recherche de la viande de cheval dans le saucisson, le plus satisfaisant est celui de MM. Brauntigam et Edelmann, qui, étant donné que la viande de cheval renferme du glycogène, alors que la viande de bœuf et celle de porc n'en contiennent pas, ont utilisé la propriété que possède le glycogène de se colorer en rouge violet au contact de l'iode. Ce procédé ne donne pas de résultats certains, lorsque la proportion de viande de cheval n'est pas suffisamment considérable; d'autre part, la réaction du glycogène est masquée par l'amidon qu'on ajoute à beaucoup de saucissons.

M. Bastien a fait de nombreux essais dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles il faut se placer pour qu'il soit possible de se servir avec certitude du procédé de MM. Brauntigam et Edelman, et il s'est arrêté à la méthode suivante : on prend 20 gr. de saucisson, qu'on hache finement et qu'on fait bouillir pendant une demi-heure ou une heure avec 100 cc. d'eau, jusqu'à réduction du volume du liquide à 30 cc.; après refroidissement, on filtre, et on prend 10 cc. du filtratum, auxquels on ajoute 2 à 3 gouttes d'eau iodée ou d'une solution d'iode ioduré (1 gr. d'iode, 2 gr. d'iodure de potassium et 100 gr. d'eau); une coloration rouge violet indique la présence de la viande de cheval, même si la proportion de celle-ci ne dépasse pas 5 p. 100.

La coloration est fugace, et il faut ajouter le réactif avec précaution, attendu qu'un léger excès fait virer la coloration au rouge brun.

Si le saucisson contient de l'amidon, on décante le bouillon préparé comme il a été dit ci-dessus, et on l'additionne de 1 à 2 volumes d'acide acétique, suivant la proportion d'amidon; après cinq minutes de repos, on filtre, et on prélève 10 cc. du filtratum, sur lesquels on fait agir le réactif iodé comme ci-dessus.

Dosage de l'urée. — M. MOREIGNE (*Journ. de pharmacie et de chimie* du 1^{er} septembre 1898). — Le dosage de l'urée par l'hypobromite, effectué, soit sur l'urine, soit sur l'urine déféquée par le sous-acétate de plomb, fournit un nombre trop élevé, d'autres corps dégagant de l'azote sous l'action de l'hypobromite.

Il y a donc intérêt à éliminer de l'urine les matières azotées autres que l'urée, qui sont susceptibles de fournir de l'azote sous l'influence de ce réactif.

M. Moreigne propose deux procédés permettant d'obtenir ce résultat :

1^o Le premier consiste à recourir à la méthode de Mörner et Sjöqwist modifiée; on prend 5 cc. d'urine, qu'on additionne de 5 cc. d'une solution saturée à froid de chlorure de baryum, contenant 5 p. 100 de baryte caustique; on ajoute ensuite 100 cc. d'un mélange de 2 volumes d'alcool à 97° et 1 volume d'éther. Après agitation et contact de vingt-quatre heures, on filtre; on lave le précipité avec 30 ou 60 cc. du mélange éthéro-alcoolique; on chauffe le filtratum à 50 ou 60 degrés, afin d'évaporer l'alcool et l'éther; lorsqu'il ne reste plus que 20 cc. de liquide, on ajoute 0 gr. 50 environ de magnésie calcinée, dans le but de chasser l'ammoniaque des sels ammoniacaux de l'urine qui n'auraient pas été éliminés au début; enfin, on évapore jusqu'à réduction à 8 ou 10 cc.

Mörner et Sjöqwist dosent par la méthode de Kjeldahl l'azote du résidu de l'évaporation; M. Moreigne propose de doser l'azote

dans un uréomètre au moyen de l'hypobromite de soude. Il étend le résidu à 50 cc., et il dose l'urée sur 10 cc., qui représentent 1 cc. d'urine.

M. Moreigne a comparé les résultats obtenus par ce procédé avec ceux que donne l'urine déféquée par le sous-acétate de plomb, et il a constaté que, dans la dernière méthode, on obtient de 11 à 12 p. 100 d'azote de plus que par la première, ce qui paraît correspondre sensiblement à la teneur en sels ammoniacaux de l'urine.

2° Le procédé Mörner et Sjöqwis, modifié ou non, exigeant un temps assez long et étant assez coûteux, M. Moreigne propose d'employer l'acide phosphotungstique pour précipiter les matières azotées autres que l'urée.

Pour préparer le réactif, on prend 20 gr. de tungstate de soude pur et cristallisé, qu'on additionne de 10 gr. d'acide phosphorique de densité = 1.13 et de 100 gr. d'eau distillée ; on maintient l'ébullition pendant vingt minutes, en remplaçant l'eau évaporée. La liqueur étant devenue alcaline, on l'acidule nettement avec HCl, et on filtre.

Après avoir constaté, en opérant sur des solutions d'urée pure à 0.20 ou 0.40 p. 100, que l'urée n'est précipitée ni par son réactif phosphotungstique, ni par le sous-acétate de plomb, M. Moreigne a cherché à déterminer les principes azotés, autres que l'urée, qui sont précipités par le réactif phosphotungstique et par le sous-acétate de plomb.

L'acide phosphotungstique précipite la créatinine et les bases créatiniques, les peptones, les leucomaines et autres matières basiques ou alcaloïdiques, les albumoses et les matières albuminoïdes.

La sarcosine et la xanthine (toujours en petite quantité dans l'urine) sont précipitées par l'acide phosphotungstique et par le sous-acétate de plomb.

La leucine et la tyrosine (qui ne se rencontrent que dans quelques urines pathologiques) ne sont précipitées ni par l'acide phosphotungstique, ni par le sous-acétate de plomb, mais ces corps, pas plus que l'acide hippurique, ne sont décomposés par l'hypobromite de soude.

Les sels ammoniacaux, qui ne sont pas précipités par le sous-acétate de plomb, le sont par l'acide phosphotungstique, ce qui explique l'écart qui existe entre la quantité d'azote dégagé par l'hypobromite, suivant qu'on opère sur une urine déféquée par le sous-acétate de plomb ou par l'acide phosphotungstique.

Quant à l'acide urique, l'acide chlorhydrique de la liqueur phosphotungstique suffirait à le précipiter ; mais, comme il est très peu soluble, la quantité dissoute dans le volume d'urine mis en traitement ne fournirait qu'une proportion insignifiante d'azote.

En ce qui concerne l'antipyrine, qui peut se rencontrer dans quelques urines, elle n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb, mais elle l'est par l'acide phosphotungstique.

Voici comment M. Moreigne conseille d'opérer pour pratiquer la défécation à l'aide du réactif phosphotungstique : on prend 10 cc. d'urine filtrée, qu'on additionne de 4 cc. d'HCl ; on complète 50 cc. avec l'eau distillée, et on ajoute ensuite goutte à goutte le réactif, jusqu'à ce que le liquide filtré, après quelques minutes de repos, ne trouble pas par une nouvelle addition (un léger excès d'acide ne présente aucun inconvénient) ; on laisse reposer pendant vingt-quatre heures ; l'urine ainsi traitée présente une légère teinte violette et n'est peut-être pas aussi complètement décolorée que par le sous-acétate de plomb ; on filtre et on prend 25 cc. du liquide filtré, qu'on sature par la soude en présence de la phénolphthaléine ; on complète 50 cc. avec l'eau distillée, et on prélève 10 cc. (représentant 1 cc. d'urine), qu'on introduit dans l'uréomètre.

M. Moreigne a comparé les résultats que donne la défécation par l'acide phosphotungstique à ceux obtenus par le sous-acétate de plomb, et il a constaté, ainsi que nous l'avons dit ci-dessus, que les chiffres étaient moins élevés avec l'acide phosphotungstique ; l'écart est relativement considérable, car il est d'environ 9 à 10 p. 100 de la quantité d'azote que donne l'urine déféquée au sous-acétate de plomb. Cette diminution provient de ce que l'acide phosphotungstique a précipité la créatinine et les sels ammoniacaux que le sous-acétate de plomb ne précipite pas.

Le procédé de défécation à l'acide phosphotungstique se rapproche donc plus exactement de la vérité que celui au sous-acétate de plomb.

M. Chassevant a montré(1) que l'urée est précipitée par l'acide phosphotungstique, lorsque la solution sur laquelle on opère en renferme plus de 2 p. 100 ; le fait est exact, mais cette précipitation n'est pas à craindre, si l'on se conforme au mode opératoire indiqué par M. Moreigne, puisque l'urine, à l'état de dilution où elle est amenée, ne contient même pas 1 p. 100 d'urée.

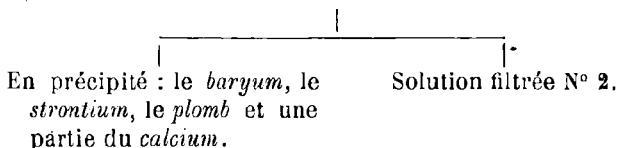
M. Moreigne a essayé de combiner les deux procédés de défécation, de manière à éliminer plus complètement les matières azotées autres que l'urée ; il a commencé par la défécation au sous-acétate de plomb ; puis il a précipité le plomb par SO_4H^2 ; il a neutralisé l'excès de ce dernier par la soude en présence de la phénolphthaléine ; il a filtré, et il a soumis ensuite le filtratum au traitement ci-dessus indiqué pour la défécation à l'acide phosphotungstique. M. Moreigne n'a pas observé de différence entre les résultats fournis par ce procédé mixte et ceux que donne le procédé à l'acide phosphotungstique seul.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898 p. 169.

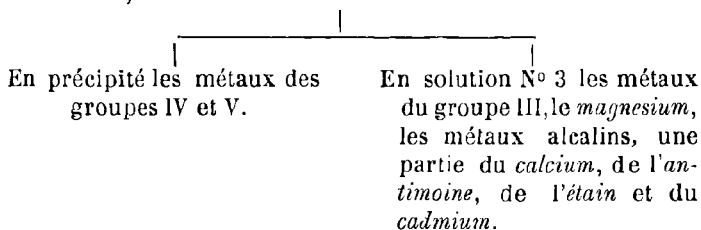
REVUE DES PUBLICATIONS ETRANGERES

Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré. — M. A. RAWITCH (*Suite et fin*) (1). — *Procédé Orlovsky*. — M. Orlovsky propose de remplacer l'hydrogène sulfuré par l'hyposulfite de soude, qui précipite les métaux des groupes IV et V (excepté le *plomb* et, en partie, le *cadmium*, l'*étain* et l'*antimoine*, surtout si la solution est très acide). L'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque est conservé. Le schéma suivant présente la marche de l'analyse des métaux d'après ce procédé :

La solution primitive N° 1 est traitée par le sulfate d'ammoniaque, et on obtient :



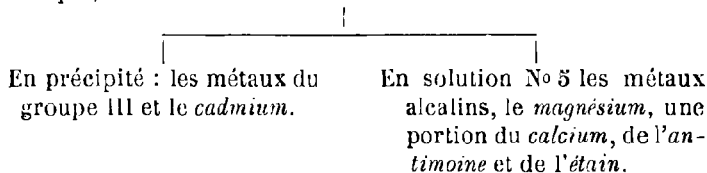
En traitant la solution N° 2 par l'hyposulfite de soude, en présence de HCl, on obtient :



En attaquant le précipité précédent par le sulfhydrate d'ammoniaque, on produit :

Un précipité, qui contient les métaux du groupe IV ;
Une solution N° 4 des métaux du groupe V. } Les analyses de ces deux groupes se font par les procédés ordinaires.

Si l'on traite ensuite la solution N° 3 par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient :



En traitant cette dernière solution par HCl, on décompose les sulfosels d'antimoine et d'étain.

(1 Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 25.

La recherche des métaux du groupe III, ainsi que des derniers métaux, s'effectue par le procédé habituel.

- Les inconvénients du procédé Orłowsky sont les suivants : le *cadmium* passe en partie dans le groupe III ; l'*antimoine*, l'*étain* et le *calcium* passent en partie dans la solution qui renferme les métaux alcalins. De plus, on n'indique pas le moyen d'éliminer l'hyposulfite de soude. L'auteur n'indique pas davantage le moyen de chercher le sodium dans la solution primitive. D'autre part, l'hyposulfite de soude se décompose dans la solution acide ; il en résulte une élimination du soufre, qui gêne l'analyse, et un dégagement d'anhydride sulfureux. Lorsque les sulfures des métaux se dissolvent dans les acides, il se produit une décomposition des sulfosels du groupe V par HCl et un dégagement d'hydrogène sulfuré. Par conséquent, par le procédé de M. Orłowsky, l'hydrogène sulfuré n'est point supprimé de l'analyse ; de plus, l'introduction de l'anhydride sulfureux dans la marche de l'analyse est plutôt défavorable.

Procédé Eyster. — Dans le procédé Eyster, l'hydrogène sulfuré est supprimé et on emploie les réactifs suivants :

- a) HCl pour précipiter l'*argent*, le *mercure* et le *plomb*.
- b) SO^4H^2 pour précipiter le *plomb* et les métaux alcalino-terreux.
- c) Le sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter les métaux des groupes III. IV et V.
- d) HCl pour séparer les métaux du groupe III (*nickel* et *cobalt* exceptés) des groupes IV et V.

e) AzO^3H pour séparer les sulfures de *mercure*, d'*or* et de *platine*.
Les procédés décrits plus haut ont eu pour objet de supprimer, pour l'analyse qualitative des métaux, l'emploi de l'acide sulfhydrique. Ceux dont l'exposé suit suppriment l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ensemble ou le sulfhydrate d'ammoniaque seul.

Procédé Fröhde. — Dans le procédé de Fröhde, on supprime l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque pour la recherche des métaux des groupes IV et V. Voici comment on procède : On calcine le mélange de ces métaux avec l'hyposulfite de soude ; puis on lave plusieurs fois le résidu sec avec de l'eau ; les métaux du groupe V passent dans le liquide filtré à l'état de sulfosels et les métaux du groupe IV restent sur le filtre à l'état de sulfures.

Procédé Antony et Niccoli. — Antony et Niccoli conservent dans leur procédé l'emploi de l'hydrogène sulfuré pour l'analyse des métaux appartenant au groupe de l'*arsenic* et du *cuivre*, et suppriment le sulfhydrate d'ammoniaque, en le remplaçant par HCl et AzO^3H . D'après ces auteurs, les métaux des groupes IV et V peuvent être divisés en trois catégories :

- 1) Les sulfures d'*antimoine*, d'*étain*, qui ne se dissolvent pas dans AzO^3H , mais sont dissous dans HCl.

2) Les sulfures d'*arsenic* et de *cuivre*, qui ne se dissolvent pas dans HCl, mais sont dissous dans AzO^3H .

3) Les sulfures d'*or*, de *mercure* et de *platine*, qui ne se dissolvent, ni dans HCl, ni dans AzO^3H .

La première catégorie présente un intérêt par rapport à l'action des sulfures : lorsqu'on sépare, au moyen du sulfure d'ammonium, l'*étain* et l'*antimoine* des autres composés sulfurés du même groupe, on constate que le sulfure de *cadmium* donne un sel double avec l'*antimoine*. Ce sel insoluble se décompose par l'ébullition avec le sulphydrate d'ammoniaque.

Le procédé Antony et Niccoli permet d'éviter certains inconvénients qui s'observent quand on sépare, au moyen du sulphydrate d'ammoniaque, les sulfures des métaux appartenant au groupe du *cuivre* de ceux du groupe de l'*arsenic* : on sait que, dans cette réaction, le sulfure de *cuivre*, ainsi que le sulfure de *cadmium*, passent en partie dans le liquide filtré. On explique le passage du sulfure de *cadmium* à travers le filtre par la formation de composés colloïdaux solubles. On peut éviter cette erreur par un procédé plus simple, en remplaçant le sulfure d'ammonium par le sulfure de potassium. Il est vrai que ce dernier dissout un peu de sulfure de *mercure*, mais ce sel est facilement éliminé si l'on chauffe la solution contenant le sulfure de *mercure* avec le chlorure d'ammonium.

Procédé Tarugi. — Tarugi remplace le sulphydrate d'ammoniaque par le ferro-cyanure d'ammonium dans l'analyse des métaux des trois groupes.

Procédé Reyss. — Reyss détermine l'*argent* à l'état d'acétate en présence de l'acide acétique. On détermine de la même façon le *plomb*, le *bismuth* et le *cadmium*. C'est, du reste, par ce moyen que l'auteur sépare ces métaux du *cuivre*.

Procédé Rawitch. — En ce qui concerne le procédé de M. Rawitch, il est basé sur l'action du sulphydrate d'ammoniaque. Dans ce procédé, le groupement des métaux reste le même que dans le procédé ordinaire. Exception est faite pour le *nickel* et le *cobalt*, qui sont rapportés au groupe du *cuivre* ; le *nickel* et le *cobalt* forment des sulfures stables et difficilement solubles dans HCl, propriété commune aux métaux du groupe IV. On peut donc considérer la classification de l'auteur comme comprenant les cinq groupes suivants :

PREMIER GROUPE. — *Métaux alcalins*, qui ne sont précipités ni par le sulphydrate d'ammoniaque, ni par le carbonate d'ammoniaque.

DEUXIÈME GROUPE. — *Métaux alcalino terreux et magnésium*, qui ne précipitent pas par le sulphydrate d'ammoniaque et sont précipités par le carbonate d'ammoniaque. Le *magnésium* forme, avec les sels ammoniacaux, des sels ammoniaco-magnésiens solubles, qui ne se précipitent pas par le carbonate d'ammoniaque en présence du chlorure d'ammonium.

TROISIÈME GROUPE. — *Aluminium, chrome, fer, zinc et manganèse*. Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite à l'état d'hydrates l'*aluminium* et le *chrome*, et à l'état des sulfures : le *fer*, le *zinc* et le *manganèse*. Ces sulfures sont solubles dans HCl dilué, ce qui les distingue des métaux du groupe IV ; ils sont insolubles dans le sulfure d'ammonium, et, par cette propriété, ils se rapprochent des métaux du groupe IV et se distinguent de ceux du groupe V.

QUATRIÈME GROUPE. — *Argent, mercure, plomb, cuivre, cadmium, nickel, cobalt et bismuth*. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne, avec ces métaux, des sulfures insolubles dans HCl et dans le sulfhydrate d'ammoniaque. La première propriété les distingue du groupe III ; la seconde les en rapproche.

CINQUIÈME GROUPE — *Arsenic, antimoine, étain, or et platine*. Ces métaux précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque, et les sulfures obtenus se dissolvent complètement dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui distingue ces métaux de ceux des groupes III et IV. HCl élimine facilement les sulfures des sulfosels. Les arsenites et arseniates ne sont pas précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque : ils restent à l'état de combinaisons de tri ou penta-sulfure d'arsenic avec le sulfure d'ammonium.

Voici la marche complète de l'analyse des métaux d'après le procédé de M. Rawitch : Tout d'abord, on précipite le *mercure*, l'*argent*, et, en partie, le *plomb*, au moyen de HCl. Il faut observer que la solution primitive soit diluée d'eau. Dans le cas contraire, il se précipite, outre les métaux ci-dessus désignés, du chlorure de baryum et du chlorure de strontium, sels difficilement solubles dans HCl et facilement solubles dans l'eau ; on filtre et on obtient sur le filtre les chlorures de *mercure*, d'*argent* et un peu de chlorure de *plomb*. Le liquide filtré est traité ensuite par le sulfhydrate d'ammoniaque en excès. On chauffe le mélange, et on le laisse reposer pendant quelques heures. Le précipité obtenu contient les sulfures des métaux des groupes III et IV (*aluminium* et le *chrome* à l'état d'hydrates d'oxydes) et les sels de l'acide phosphorique ; on filtre ; la solution filtrée renferme les *métaux alcalins, alcalino-terreux* et la *magnésie*, qui ne précipitent pas par le sulfhydrate d'ammoniaque. Elle renferme, de plus, les sulfosels des métaux du groupe V, dont les sulfures se dissolvent dans le sulfure d'ammonium.

La précision de la réaction produite par le sulfhydrate d'ammoniaque dépend de quelques conditions qu'il faut observer et qui se résument dans les données suivantes : Dans le procédé ordinaire de l'analyse qualitative des métaux, on sépare les métaux du groupe V des métaux du groupe IV en traitant par le sulfhydrate d'ammoniaque le précipité obtenu au moyen de l'hydrogène sulfuré. Le sulfhydrate d'ammoniaque dissout les sulfures des métaux du groupe V. Pendant cette réaction, une partie

du cuivre passe dans le liquide filtré avec les sulfosels du groupe V ; ceci a permis de considérer le sulfure de cuivre comme un sel légèrement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. D'après l'auteur, c'est une erreur : le sulfure de cuivre, précipité par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, n'est point soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, si l'on a soin : 1° de chauffer la solution pendant la réaction ; 2° de ne pas laver le précipité de sulfure de cuivre avec de l'eau, lorsqu'il est recueilli sur le filtre.

D'après M. Ditte, le sulfure de cadmium se dissout également dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Cette opinion n'est admise ni par Fresenius, ni par Donato et Mayerhoff (1). Ces derniers ont montré que, si l'on trouve dans le liquide filtré du sulfure de cadmium, c'est qu'il traverse le filtre. D'après Oswald, les substances qui traversent le filtre se transforment en sels colloïdaux solubles. Mendeleeff considère, dans ses *Principes de la Chimie*, les sulfures de cadmium et de cuivre comme sels insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, mais comme capables de former avec l'eau des hydrosels. On peut éviter la formation des sels colloïdaux solubles du sulfure de cuivre et du sulfure de cadmium, si l'on observe les conditions ci-dessous indiquées pendant qu'on traite la solution primitive de métaux des cinq groupes par le sulfhydrate d'ammoniaque : 1° chauffer la solution pendant la réaction ; 2° séparer le précipité obtenu par décantation ; 3° laver à l'acétate d'ammoniaque le précipité des sulfures, recueilli sur le filtre.

De cette façon, le précipité obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque contient les métaux des groupes III et IV et les sels de l'acide phosphorique. La solution filtrée, contenant les métaux des groupes I, II et les sulfosels du groupe V, est traitée par HCl jusqu'à réaction acide de la solution. On chauffe légèrement ; les sulfosels des métaux du groupe V se décomposent, et les sulfures sont éliminés. La recherche des métaux des groupes I, II et V se fait par les procédés ordinaires de l'analyse qualitative.

Le précipité des sulfures des métaux des groupes III et IV et des sels de l'acide phosphorique est attaqué à froid par HCl ; la partie inattaquée renferme les sulfures du groupe IV et les sulfures de *nickel* et de *cobalt*. La solution filtrée contient les métaux du groupe III et les sels de l'acide phosphorique.

On analyse la solution obtenue par le procédé ordinaire. Le *zinc* est séparé du *manganèse*, en traitant les sulfures par l'acide acétique, qui dissout le sulfure de manganèse et laisse indissous le sulfure de zinc.

Le point essentiel du procédé de l'auteur consiste donc dans l'analyse des métaux du groupe IV, précipités à l'état de sulfures.

(1) *Journal de la Société Physico-Chimique russe*, 1881, II, p. 315.

Ces métaux sont : *mercure, bismuth, plomb, cuivre, cadmium, nickel et cobalt.*

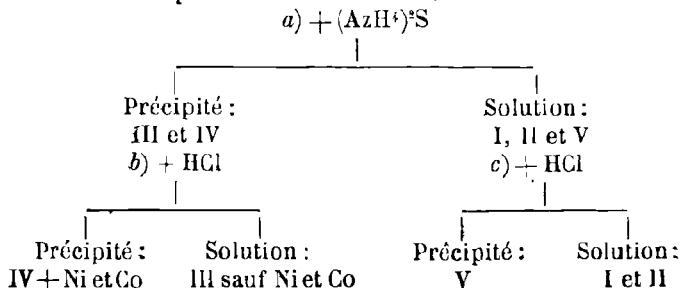
En faisant bouillir le précipité des métaux précédents avec AzO^3H , on sépare le *sulfure de mercure*. On évapore ensuite la solution filtrée pour chasser AzO^3H ; on reprend le résidu obtenu avec beaucoup d'eau, et, dans la solution, on verse du chlorure d'ammonium; le bismuth se précipite à l'état d'*oxychlorure de bismuth*; le liquide filtré est traité ensuite par SO^4H^2 , et le plomb se précipite à l'état de sulfate; on verse dans la solution filtrée et neutralisée, trois gouttes de SO^4H^2 , et on la fait bouillir avec l'hyposulfite de soude; on obtient un précipité formé par les sulfures de *cuivre* et de *cadmium*. Le liquide filtré renferme le *nickel* et le *cobalt*, non précipités par l'hyposulfite de soude.

On peut séparer le *cuivre* du *cadmium* par différents procédés : par le sulfocyanure de potassium, d'après Fresenius, et par l'oxalate de potasse, d'après Reyss. Dans le premier cas, on obtient le *cuivre* comme précipité; dans le second, le *cadmium* se précipite. Il est préférable d'attaquer les sulfures des deux métaux par l'eau dans la capsule en présence d'un petit morceau de cyanure de potassium; le sulfure de *cuivre* se dissout, et le sulfure de *cadmium* se précipite.

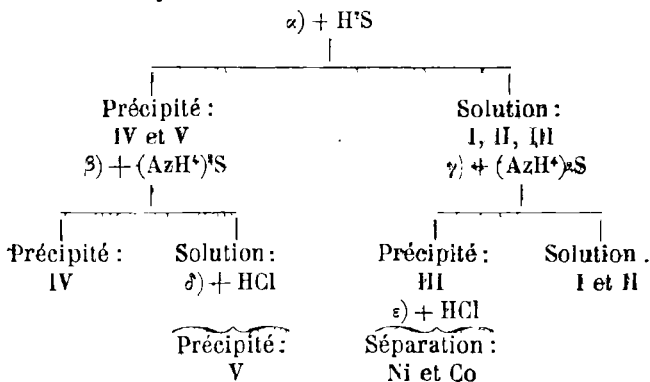
Ainsi, sans changer la marche de l'analyse qualitative ordinaire, l'auteur est parvenu à supprimer l'hydrogène sulfuré des réactifs et à éliminer complètement son emploi. De plus, il a abrégé la marche de l'analyse, puisque le nombre des réactions est le même pour cinq groupes que pour trois. En effet, en séparant les bases du groupe V des bases des groupes I et II par HCl , on décompose les sulfosels du groupe V. Cette réaction existe dans le procédé ordinaire, mais elle ne s'applique que partiellement dans l'analyse des éléments du groupe V. La séparation des éléments du groupe III de ceux du groupe IV par HCl existe également dans le procédé ordinaire, mais comme une réaction partielle, surtout lorsqu'on cherche à séparer le *nickel* du *cobalt*.

Nous donnons ci-dessous deux schémas, dont l'un représente la marche du procédé de l'auteur, tandis que l'autre représente celle du procédé ordinaire.

1^o Schéma du procédé de M. Rawitch.



2^o Schéma du procédé ordinaire.



Analyse du ferro-tungstène. — M. A. G. MAC KENNA (*Engineer. and Min. Journ.*, 1898, p. 607). — La méthode est basée sur l'emploi du peroxyde de sodium ; ce composé est doué d'une telle énergie que les creusets métalliques dans lesquels se fait l'attaque sont corrodés. L'analyse est quelquefois entravée par la présence de sels étrangers, comme lorsque l'on emploie les creusets de nickel. L'auteur a constaté que les creusets de cuivre résistent tout aussi bien que ceux de nickel, et, par suite, il conseille leur emploi, à cause de la facilité d'élimination du cuivre. Si l'on recherche seulement les constituants ordinaires du ferro-tungstène, c'est-à-dire fer, tungstène, silicium, carbone et manganèse, il conseille le procédé suivant :

On pèse 0 gr. 5 de l'échantillon finement pulvérisé, et on mélange soigneusement avec 3 gr. de peroxyde de sodium dans un creuset de cuivre. Il est nécessaire de peser exactement le peroxyde, afin de pouvoir faire la correction pour les petites quantités de silicium et de fer qui y sont toujours présentes. On fait fondre le mélange pendant environ une minute, au rouge sombre, sur un bec Bunsen, en maintenant le creuset à l'aide de pinces et agitant doucement, afin d'empêcher le métal de se rassembler au fond du creuset. Après refroidissement, on met le creuset dans une capsule, et on le traite par l'eau chaude. On ajoute ensuite quelques cc. d'alcool, afin de précipiter le manganèse. On filtre, puis on lave à l'eau chaude.

Si la décomposition est complète, tout le tungstène est dans le filtrat, et le fer, le manganèse et le cuivre sont sur le filtre. La silice se trouve de part et d'autre. On évapore le filtrat à siccité, en présence d'HCl, pour rendre l'acide tungstique et la silice insolubles. On reprend par 15 cc. d'HCl et on évapore de nouveau. Finalement, on ajoute 15 cc. d'HCl, 100 cc. d'eau, et on fait bouillir pendant quelques minutes. On filtre et on lave avec AzO^3H au

dixième. Avec de l'eau seule, le précipité passe au travers du filtre.

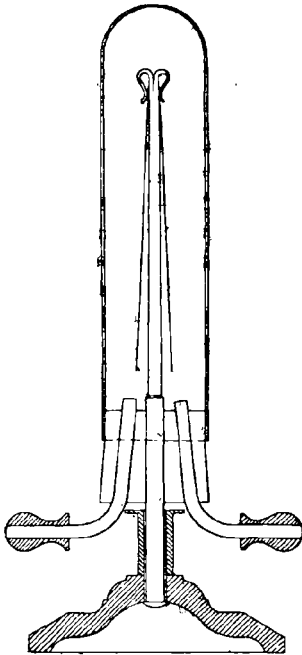
D'autre part, le résidu se trouvant sur le filtre est dissous dans AzO^3H dilué. On évapore à siccité, et on reprend par HCl . On passe le liquide sur le filtre contenant la silice et l'acide tungstique et on lave comme précédemment. On calcine le précipité, auquel on ajoute ensuite $1/2$ cc. de SO^3H^2 et environ 5 cc. d'acide fluorhydrique ; on évapore lentement ; on calcine et on pèse ; la perte donne la silice, que l'on calcule en silicium.

Le résidu est constitué par l'anhydride tungstique. Le liquide contenant le fer et le manganèse est analysé par les méthodes connues. L'auteur dose le manganèse sous forme de pyrophosphate de manganèse. Dans le cas où le ferro-tungstène contiendrait du chrome et de l'aluminium, tout le chrome se trouverait dans le filtrat, avec la presque totalité de l'alumine. Dans ce cas, lorsque le tungstène a été séparé par l'évaporation à sec, le chrome et l'alumine peuvent être précipités sous forme d'hydrates par l'ammoniaque, calcinés et pesés. Le mélange est ensuite

traité par un mélange d' AzO^3H et de chlorate de potasse, qui transforme le chrome en chromate. On reprécipite l'alumine par l'ammoniaque, et le chrome est titré volumétriquement par le sulfate ferreux et le permanganate de potasse.

Le carbone, dans les ferro-tungstènes, comme dans tous les alliages non attaqués par les sels de cuivre, est facilement dosé par fusion directe avec le peroxyde de sodium ; il est entièrement converti en acide carbonique, qui se combine à la soude ; il peut être dosé par dégagement et absorption dans l'eau de baryte.

P. T.



Recherche du phosphore d'hydrogène dans l'acétylène. — M. ECKELT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1898, p. 811). —

L'appareil imaginé par l'auteur permet de rechercher facilement le phosphore d'hydrogène dans le gaz acétylène. Il se compose d'un cylindre de verre, fermé à l'une de ses extrémités, tandis que l'autre est munie d'un bouchon de liège qui livre passage à deux tubes, dont l'un amène le gaz, et l'autre sert à son départ.

Au centre du cylindre, est un montant cylindrique, qui est fixé, de même que tout le reste de l'appareil, sur un disque-support en fonte.

Pour la recherche du phosphore d'hydrogène, on fixe à l'extrémité supérieure du montant central deux bandes de papier au nitrate d'argent, qui retombent librement, ainsi que l'indique la figure; on bouche l'appareil, et on y fait circuler le courant de gaz acétylène, préalablement débarrassé de toute trace d'hydrogène sulfuré par un flacon laveur à la potasse.

La plus faible trace de phosphore d'hydrogène produit une coloration noire due au phosphore d'argent.

C. F.

Acétate de soude et d'urane cristallisé pour le dosage de l'acide phosphorique. — M. ORLOW (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 243). — Orlow propose, pour établir la liqueur d'urane, d'employer l'acétate double de soude et d'urane, qui est obtenu facilement à l'état pur et cristallisé, sans eau de cristallisation; on évite ainsi le titrage de la liqueur au moyen du phosphate de soude.

C. F.

Dosage de l'eau dans l'acide acétique par la détermination du point de solidification. — M. J. C. UMNEY (*Pharmaceutical Journal*, 1898, p. 242). — Dans la Pharmacopée britannique de 1885, il est indiqué que l'acide acétique cristallisable contient environ 99 p. 100 d'acide pur. Dans la nouvelle Pharmacopée de 1898, il est relaté que ce même acide doit contenir 99 p. 100 d'acide pur, lorsque la densité est de 1.058 à la température de 15 degrés 5.

L'auteur a remarqué que la richesse en acide acétique réel peut être plus exactement déterminée par le point de solidification que par le titrage avec un alcali, et, pour cela, il donne la table suivante :

Proportion d'eau contenue dans l'acide acétique	Point de solidification
0,0	16,7
0,497	16,65
0,990	14,8
1,477	14,0
1.961	13,25

L'acide acétique cristallisable, qui contient 99 p. 100 d'acide réel, doit donc rester solide jusqu'à 14 degrés 8.

H. C.

Dosage volumétrique de quelques alcaloïdes au moyen de la liqueur d'iode. — MM. A. B. PRESCOTT et H. M. GORDIN (*Journal of american chem. Soc.*, 1898, p. 706). — Lorsque l'on ajoute à une solution d'iode dans l'iodure de potassium, une solution d'un sel d'alcaloïde, il se forme généralement un composé iodé de l'alcaloïde (un triiodure dans la plupart des cas) ; si l'on ajoute l'iode en excès, il se forme un composé plus iodé que le précédent. Quelques-uns de ces composés sont très stables et peuvent être obtenus à l'état cristallisé, tandis que d'autres se décomposent très rapidement dans la solution en iode libre et en iodure moins iodé. L'atropine donne un composé contenant neuf atomes d'iode, qui est très stable, tandis que la strychnine et la brucine donnent des composés à sept molécules d'iode, beaucoup moins stables. Les auteurs ont obtenu, avec la morphine, un tétraiodure déjà décrit par Jorgensen et, avec l'aconitine, un triiodure et un heptaiodure.

Les différentes formules des composés obtenus dans ces conditions, ainsi que les facteurs correspondant à l'iode, sont consignés dans le tableau suivant.

		Relation existant entre l'alca- loïde et 4 d'iode	Facteur de l'al- caloïde pour 1 cc. de la solu- tion d'iode N/10
Atropine	$C^{17}H^{23}AzO^3HI.1^8$	0,2849	0,0036048
Strychnine	$C^{21}H^{22}Az^1O^2HI.1^6$	0,4390	0,00555467
Brucine	$C^{23}H^{26}Az^2O^4HI.1^6$	0,5179	0,00635299
Morphine	$C^{17}H^{19}AzO^3HI.1^3$	0,7492	0,00947937
Caféine	$C^8H^{10}Az^4O^3HI.1^4$	0,3834	0,00485

La méthode employée pour le dosage au moyen de l'iode d'un alcaloïde est la suivante : A 40 cc. d'une solution d'iode N/10, diluée avec une petite quantité d'eau, on ajoute 1 cc. d'une solution acidulée de l'alcaloïde, et on agite le mélange pendant quelques minutes. Si le liquide clair surnageant ne possède pas une coloration brun-rougeâtre, après la séparation du précipité, c'est que la solution de l'alcaloïde est trop concentrée, et il faut la diluer. Lorsque la dilution est suffisante, on en détermine le volume total, et on en prend 10 à 15 cc., que l'on ajoute à 25 ou 30 cc. de la solution d'iode N/10 contenus dans un récipient gradué ; on note le volume total de ce mélange, et on agite. Lorsque le précipité est déposé, la liqueur surnageante possède une couleur brun-rougeâtre. On peut recommencer une seconde détermination, en ajoutant une plus grande quantité de solution d'iode, suivant que l'alcaloïde à doser peut former plusieurs composés plus iodés. Avec ceux qui ne donnent qu'un seul composé, comme la morphine par exemple, cette précaution est inutile. Lorsque

le liquide est clair, son volume total étant connu, on en prend une portion exactement mesurée, et on détermine l'excès d'iode, avec une solution titrée d'hyposulfite de soude. En appliquant les facteurs ci-dessus, il est facile de déduire, de la quantité d'iode absorbée, la teneur en alcaloïde.

Les auteurs ont appliqué cette méthode pour doser les alcaloïdes totaux contenus dans la noix vomique et la belladone, après avoir extrait ceux-ci avec divers dissolvants. Ils ont également vérifié l'exactitude de la méthode de Gomberg pour le dosage de la caféine.

H. C.

Dosage du glycogène dans les extraits de viande. — M. LEBBIN (*Zeits. des allg. öster. Apotheker Vereines*, 1898, p. 599). — On prend 25 gr. d'extrait de viande, qu'on dissout dans 100 cc. d'eau ; on ajoute 150 cc. d'alcool à 90° contenant 4 p. 100 d'alcali caustique. Après une heure ou deux, on filtre ; on lave à l'alcool alcalinisé (4 p. 100) ; on filtre ; on précipite avec 50 cc. d'eau, et on acidifie très légèrement par HCl ; on ajoute environ 10 cc. d'une solution d'iode double de mercure et de potassium, préparée en dissolvant 20 gr. de bichlorure de mercure dans 300 cc. d'eau, mêlant cette solution à une solution de 20 gr. d'iode de potassium dans 100 cc. d'eau et ajoutant ensuite une solution de sublimé jusqu'à redissolution du précipité. Le précipité qui prend ainsi naissance est séparé par filtration au bout d'une demi-heure et lavé à l'eau chaude. Le filtrat, traité par l'alcool à 95°, laisse précipiter le glycogène. On filtre sur filtre taré ; on lave d'abord à l'alcool, puis à l'éther ; on sèche et on pèse.

C. F.

Nouveau conservateur pour viandes. — M. A. CHAPMANN (*The Analyst*, décembre 1898, p. 309). — L'auteur a eu à examiner une solution destinée à la conservation des viandes ; celle-ci était colorée et possédait une odeur mixte d'acide sulfureux et d'acide benzoïque. L'analyse qualitative a révélé les substances suivantes : alun, chlorure de sodium, nitrate de soude, hydrate de chloral, acide benzoïque, petite quantité d'iode (qui doit exister fort probablement à l'état d'acide iodhydrique) et acide sulfureux. L'alun est évidemment destiné à exercer son action astringente sur les fibres de la viande, tandis que les autres substances (à l'exception de l'hydrate de chloral) sont employées à cause de leurs propriétés antiseptiques bien connues. Le chloral et l'acide benzoïque sont éliminés pendant la cuisson de la viande, ce qui a fait préférer l'acide benzoïque à l'acide salicylique, qui est cependant beaucoup plus actif.

Jusqu'à ce jour, l'auteur n'avait jamais rencontré d'hydrate de

chloral dans les antiseptiques pour substances alimentaires, et il était intéressant de signaler ce fait.

H. C.

Dosage électrolytique du sucre. — M. J. FORMANCK (*Zeits. f. Unters. d. Nahrung und Genussm.*, 1898, p. 320). — Dans cette méthode, le dosage du sucre n'est électrolytique qu'indirectement. On opère la réduction de la liqueur de Fehling à l'ébullition, avec un excès de ce réactif; on filtre sur un filtre Berzéllus; on lave; on redissout l'oxydure de cuivre dans AzO^3H étendu et chaud ($D = 1.2$); on étend convenablement; on alcalinise par l'ammoniaque et l'on précipite le cuivre électrolytiquement. On pèse le cuivre, dont on déduit alors facilement la quantité de sucre contenue dans la prise d'essai.

C. F.

Propriétés optiques du tannin. — M. WALDEN (*Berichte der chem. Gesellschaft*, 1897, p. 3151). — D'après l'auteur, les indications fournies par le polarimètre démontreraient que le tannin est un mélange de plusieurs corps. La déviation optique peut aller de $+ 21^\circ$ à $+ 75^\circ$. De plus, en examinant des tannins commerciaux, l'auteur a reconnu que le mélange qui constitue le tannin n'est pas toujours semblable à lui même:

C. F.

Proportion de matière insaponifiable contenue dans l'huile de lin. — M. ROWLAND WILLIAMS (*Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1898, p. 305). — Suivant l'auteur, la quantité de matière insaponifiable, contenue dans l'huile de lin brute, oscille entre 0,8 et 1,3 p. 100. La quantité qu'en renferme l'huile cuite est toujours plus forte que celle que contient l'huile brute. Cette quantité oscille entre 1,3 et 2,3 p. 100. L'auteur, en s'appuyant sur un grand nombre d'analyses, arrive à la conclusion qu'une huile cuite contenant plus de 2,4 p. 100 de matières insaponifiable, doit être considérée comme fraudée.

L'auteur donne également des résultats d'analyse d'huiles de lin cuites. On remarque que l'indice de brome décroît au fur et à mesure que la consistance de l'huile augmente. Une huile très fluide a donné 100 comme indice de brome et une huile très épaisse 61,9. La proportion d'acides gras libres a passé en même temps de 4 à 12 p. 100, et la densité a augmenté de 0,947 à 0,983.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie toxicologique, par J. OGIER, Docteur en sciences, Chef du laboratoire de toxicologie à la Préfecture de police, Membre du Comité consultatif d'hygiène publique. — 1 vol. in-8 de 830 pages, avec 86 figures (Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris) Prix : 16 fr. — L'auteur, qui dirige, depuis sa fondation, le Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police, a eu l'occasion de faire un grand nombre d'observations dans la pratique des expertises médico-légales, d'étudier et de contrôler les méthodes anciennes et récentes de la toxicologie chimique.

Cet ouvrage contient donc des indications nettes et pratiques, et il sera un guide précieux pour le chimiste appelé à remplir le rôle délicat d'expert dans les cas d'empoisonnement.

M. Ogier ne s'est pas borné à l'étude des poisons les plus communément employés dans un but criminel (phosphore, arsenic, sublimé, strychnine, etc.) ; il a étendu son étude à toutes les substances qui peuvent causer plus ou moins rarement des empoisonnements. Il n'a pas négligé non plus d'étudier les substances non toxiques, mais qui sont d'un usage fréquent en thérapeutique, et dont l'expert doit connaître les propriétés et les réactions.

La première partie de l'ouvrage est consacrée à l'historique de l'empoisonnement, à la définition, à la classification des poisons, aux conditions dans lesquelles se font les expertises judiciaires de toxicologie et aux précautions à observer pour la conservation des viscères, leur mode de traitement, les appareils à employer, etc.

Dans la deuxième partie, M. Ogier traite des gaz toxiques ; dans la troisième partie, des poisons volatils, et, dans la quatrième, des poisons métalliques ; la cinquième est consacrée aux poisons végétaux.

Pour chaque composé toxique, il passe successivement en revue les modes d'empoisonnement, les symptômes et accidents qu'il détermine, les lésions que l'on constate à l'autopsie, la localisation dans les divers organes, les propriétés chimiques générales, le meilleur mode d'extraction, les réactions caractéristiques, le dosage, etc.

Quelques annexes terminent l'ouvrage : une étude sur l'examen des taches de sang, des modèles de rapports d'expertises médico-légales et les textes des lois qui régissent la vente des substances vénéneuses.

Ce livre sera lu avec fruit par tous les chimistes qui peuvent être appelés à remplir le rôle d'expert. La lecture attentive des rapports qui figurent dans les annexes ne sera pas la moins instructive pour ceux qui remplissent pour la première fois cette délicate mission. Elle leur montrera de combien de précautions l'expert doit s'entourer et avec quelle circonspection il doit établir ses conclusions.

X. R.

L'Industrie du goudron de houille, par JAUBERT (George-F.), docteur en sciences, ancien préparateur de chimie à l'École polytechnique. 1 volume de 172 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs), prix 2 fr. 50. — L'étude du goudron de

houille forme aujourd'hui un ensemble considérable et occupe une grande place dans la chimie organique ; aussi, l'ouvrage que M. Jaubert consacre à l'industrie du goudron a-t-il sa place tout indiquée dans la collection des Aide-mémoire.

Cette étude résume d'une manière complète les industries si complexes de la distillation du goudron de houille, ainsi que la préparation des produits purs qui en dérivent : benzène, naphthalène, anthracène, etc.

Le premier chapitre est relatif à l'extraction du goudron ; il contient des tableaux très complets sur la composition et le rendement des diverses houilles à gaz.

Le deuxième chapitre est consacré aux propriétés du goudron et à la description de ses nombreux constituants.

Le troisième chapitre traite de la distillation du goudron, le quatrième de l'huile lourde, le cinquième de l'huile à anthracène, dans lequel l'auteur décrit l'analyse de l'anthracène ; le sixième chapitre traite du brai et de son utilisation sous forme de charbons agglomérés ; enfin, le septième est consacré à l'eau ammoniacale de distillation du gaz.

En résumé, excellent petit traité, contenant tout ce que le chimiste a besoin de savoir sur cette industrie si complexe et si intéressante.

X. R.

Précis d'analyse chimique des matières grasses agricoles, par E. MILLIAU, directeur du Laboratoire d'essais techniques de Marseille ; 4 brochure de 56 pages. — L'auteur indique, d'abord, comment on doit épurer la matière grasse destinée à l'analyse, soit que les opérations portent sur la matière grasse neutralisée, soit qu'elles portent sur les acides gras qui en dérivent. Il passe ensuite en revue les procédés généraux qui permettent de caractériser les matières grasses (densité, action des vapeurs nitreuses, saponification sulfurique, indices d'iode, de brome et d'acétyle, point de congélation, points de fusion et de solidification des acides gras, saturation ou indice de saponification, solubilité dans l'alcool et action sur la lumière polarisée).

Vient ensuite la monographie des principales huiles et graisses. Les documents analytiques relatifs à l'huile d'olive y sont longuement exposés.

Le travail se termine par un tableau général comparatif, donnant les résultats analytiques moyens des principales matières grasses.

Les documents analytiques que renferment la brochure de M. Milliau seront de la plus grande utilité pour les chimistes qui s'occupent des matières grasses.

X. R.

Sur l'essence de rose, par M. DUVK, à Bruxelles ; 1 brochure de 10 pages. — L'auteur mentionne les recherches dont l'essence de rose a déjà fait l'objet. Il montre que l'échauffement sulfurique peut permettre de reconnaître, dans une certaine mesure, l'essence de géranium.

Revue générale de chimie pure et appliquée, paraissant le 15 de chaque mois. Prix de l'abonnement annuel pour la France : 20 fr. — Ce nouvel organe, placé sous la direction scientifique de M. Ch. Friedel, membre de l'Institut, sera consacré à la chimie pure et appliquée. Son premier numéro a paru le 13 janvier et nous nous empressons de le signaler à nos lecteurs.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinction honorifique. — Parmi les nominations faites, à l'occasion du 1^{er} janvier dernier, par M. le Ministre de l'Agriculture, nous relevons celle de M. Emile Viard, de Nantes, membre de la Chambre syndicale du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, qui a été nommé *chevalier du Mérite agricole*, pour ses travaux de chimie appliquée à l'agriculture; nous lui adressons nos sincères félicitations au sujet de cette distinction bien méritée.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 17 août au 28 septembre 1898 (1).

- 281.108. — 7 septembre 1898. — **Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.** — Perfectionnement dans la fabrication du bioxyde de baryum.
- 281.349. — 13 septembre 1898. — **Blumemberg.** — Perfectionnements apportés à la fabrication des peroxydes.
- 281.638. — 29 septembre 1898. — **Raidelet et Pelloux.** — Four continu à étages et à oxygène pour la fabrication des carbures, des cyanures ou de tous autres produits chimiques.
- 281.728. — 28 septembre 1898. — **Société C. F. Boehringer et Söhne.** — Procédé de fabrication des composés formaldéhydés de l'acide urique et de leurs dérivés alcoylés.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Erratum. — Une fiche de la *Table des auteurs de l'année 1898*, celle qui était faite au nom de M. Campredon, ayant été égarée à l'imprimerie, nous prions nos lecteurs de réparer cette omission en inscrivant à la plume, à cette table, page 427, le contenu de cette fiche :

CAMPREDON. Analyse chimique et essai des combustibles, pages 77, 119, 155 et 194.

A CÉDER DE SUITE LABORATOIRE ET CABINET
D'INGÉNIEUR, fondé en 1833, situé
à Paris, dans un quartier d'affaires,
disposé pour la pratique des analyses industrielles, commerciales et biologiques, pouvant recevoir plusieurs élèves ou chimistes se livrant à des recherches personnelles. — Cession à des conditions très avantageuses avec installation, matériel, produits et collections. — S'adresser à M. INGÉ, 46, boulevard St-Germain, à Paris.

Le Gérant : C. GRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage du carbone dans les produits sidérurgiques.

PAR MM. AD. CARNOT et E. GOUTAL.

Nous nous proposons, dans la présente étude, de préciser les conditions à remplir pour réaliser, à l'aide des sels cuivriques, l'attaque des produits sidérurgiques, en vue du dosage du carbone, sans perte appréciable de carbone et avec le maximum de rapidité.

Dans un travail ultérieur, nous comparerons entre eux quelques procédés de dosage du soufre contenu dans ces mêmes produits.

Berzélius, le premier, recommanda l'emploi des sels de cuivre pour isoler le carbone. Il fit usage, soit de chlorure cuivrique neutre, soit d'une solution à équivalents égaux de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium (1).

Pearse et, bientôt après, Creath se servirent du chlorure double de cuivre et d'ammonium, rendu faiblement chlorhydrique (2).

Dudley reconnut que le chlorure double de cuivre et d'ammonium, qu'on trouve dans le commerce, renferme un peu de matière organique, qui est précipitée par l'acide ajouté à la solution cuivrique et qui, s'ajoutant au dépôt de carbure, tend à exagérer la teneur en carbone de la fonte ou de l'acier.

Blair trouva, de son côté, que l'emploi d'une solution acide fournit, pour le carbone, des nombres plus élevés que celui d'une solution neutre, et cela, non seulement avec le chlorure double de cuivre et d'ammonium du commerce, mais encore quand ce chlorure a été purifié par plusieurs cristallisations, ce qu'il expliqua en supposant que la liqueur neutre, devenant un peu alcaline à un certain moment, dissout une quantité appréciable du carbone de la fonte ou de l'acier.

Il conseilla l'emploi du chlorure double de cuivre et de potassium, avec addition de 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour 200 centimètres cubes de liqueur. On devait empêcher ainsi tout dépôt de matière organique étrangère à l'acier et obtenir une attaque plus rapide sans perte de carbone (3).

(1) Berzelius, *Traité de Chimie*. R. Fresenius, *Traité d'analyse chimique Quant.* p. 925 (trad. L. Gautier 1891).

(2) *Engin. and Mining. Journ.* T. XXI et XXIII, New-York.

(3) *Chemical News*, 1891, T. LXIV.

Nous avons pensé qu'il était utile de vérifier l'exactitude de ces allégations ; en particulier, nous avons recherché avec soin si la présence d'un excès d'acide aussi grand que celui qui était conseillé n'entraîne aucune perte sensible de carbone.

Nos premiers essais ont porté sur deux fontes grises, réduites à l'état de sable. Nous avons fait l'attaque par une solution de chlorure double de cuivre et de potassium à 25 p. 100, à raison de 50 centimètres cubes par gramme de métal traité, en opérant sur 4 grammes.

Le résidu était brûlé dans un courant d'oxygène, en présence d'oxyde de cuivre, le soufre étant retenu par le chromate de plomb, l'eau par la ponce sulfurique, et l'acide chlorhydrique par le sulfate de cuivre anhydre. L'acide carbonique était absorbé par un tube à potasse taré. Les résultats ont été les suivants :

1^o Attaque à froid en solution neutre :

Fonte A, moyenne de plusieurs essais : carbone.....	2,975 p. 100
Fonte B, — — —	3,204 —

2^o Attaque à froid en présence de 5 cc. de HCl par gramme de métal :

Fonte A, moyenne de plusieurs essais : carbone.....	2,965 p. 100
Fonte B, — — —	3,210 —

3^o Attaque à 70 degrés, mêmes conditions d'acidité :

Fonte A, moyenne de plusieurs essais : carbone.....	2,930 p. 100
Fonte B, — — —	3,177 —

4^o Attaque à 90 degrés, même proportion d'acide :

Fonte A, moyenne de plusieurs essais : carbone.....	2,865 p. 100
Fonte B, — — —	3,143 —

5^o Attaque à l'ébullition, en solution acide :

Fonte A, moyenne de plusieurs essais : carbone.....	2,782 p. 100
Fonte B, — — —	3,085 —

L'attaque avait duré :

Douze heures en solution neutre (dépôt d'oxyde de fer) ;

Six heures environ en solution acide et froide ;

Deux heures à 70 degrés ;

Une heure à peine à 90 degrés ;

Trente ou quarante minutes, à l'ébullition ;

En résumé, la présence d'un excès d'acide est favorable au-dessous de 70 degrés, puisqu'elle accélère l'attaque sans occasionner de perte sensible ; au-delà de 70 degrés elle entraîne des pertes qui croissent avec la température.

C'est alors qu'il nous vint à l'idée de rechercher si le contact du platine métallique ne pourrait pas activer la dissolution du fer, sans provoquer de perte de carbone. L'essai réussit et, après un grand nombre d'expériences, nous avons cru pouvoir recom-

mander le dispositif décrit dans les *Annales de chimie analytique*, T. II, 1897, p. 304.

Nous consignons dans le tableau suivant quelques-uns des résultats obtenus :

La proportion de chlorure double a toujours été la même pour 1 gr. de métal ; mais, dans les quatre premières séries d'expériences (lignes horizontales), nous avons ajouté 5 centimètres cubes, et, dans la cinquième série, nous n'avons employé que 4 gouttes d'acide chlorhydrique par gramme de métal.

		1	2	3	4	5
I sans Pt, à froid	carbone p. 400...	0,821	0,448	0,720	4,03	3,05
II avec Pt »	» » ...	0,826	0,450	0,715	4,00	»
III » » à 60 degrés	» » ...	0,768	0,445	0,703	3,96	3,03
IV » » à l'ébullition	» » ...	0,717	0,436	0,663	»	2,87
V » » à 95 degrés	» » ...	0,831	0,450	0,717	4,05	3,03

Les échantillons soumis aux essais étaient fort différents les uns des autres. L'analyse avait donné, en effet :

	Acier 1	Acier 2	Acier 3	Fonte 4	Fonte 5
Carbone.....	0,831	0,450	0,717	graphite 3,05 combiné 1,00	0,60 2,33
Silicium.....	0,400	0,112	0,310	1,720	0,610
Phosphore.....	0,020	0,040	0,046	0,058	0,052
Soufre.....	0,016	0,013	0,034	0,035	0,065
Manganèse.....	0,520	0,720	0,730	2,940	2,080
Tungstène.....	traces	2,060	»	»	»

La durée de l'attaque a été la suivante dans chaque série d'expériences :

En solution acide et froide, en l'absence de platine.....	de 6 à 15 heures.
En solution acide et froide, avec platine et courant d'acide carbonique.....	de 3 à 5 heures.
En solution acide à 60 degrés, avec platine et CO ²	de 3/4 d'heure à 1 heure.
En solution acide à l'ébullition, avec platine et CO ²	de 20 à 30 minutes.
En solution très faiblement acide à 95 degrés, avec platine et CO ²	de 30 à 45 minutes,

On voit, par cette comparaison, que l'emploi d'une solution de chlorure double très peu acide et chauffée à 95 degrés, en présence d'une feuille de platine et d'un courant d'acide carbonique (1), fournit les meilleurs résultats dans l'espace d'une demi-heure à trois quarts d'heure ; il offre de sérieux avantages sur les autres modes d'emploi du même réactif pour le dosage du carbone.

Nous ferons observer, en terminant, que, pour des recherches délicates, il convient de brûler le résidu charbonneux après

(1) *Annales de chimie analytique*, T. II, 1897, p. 304.

l'avoir simplement essoré à la trompe, sans dessiccation proprement dite. Une dessiccation à l'étuve, vers 100 degrés occasionne souvent une perte appréciable, comme on peut le voir par les résultats suivants, trouvés avec les mêmes échantillons, traités de façon identique d'ailleurs :

	Acier 1	Acier 2	Acier 3	Fonte 4	F. 5
Sans dessiccation préalable ; carbone p. 100	0,831	0,450	0,717	4,05	3,02
Après dessiccation à l'étuve » »	0,821	0,445	0,715	4,03	2,95

Signalons, enfin, la difficulté particulière rencontrée dans le cas de ferromanganèse à plus de 75 pour 100 de manganèse. Ces produits contiennent, en effet, certains carbures, attaquables par l'eau avec départ des produits carburés (1). L'emploi d'une solution cuivrique chaude entraîne des pertes sensibles, que l'on peut éviter presque complètement en opérant à froid. La facilité avec laquelle on obtient ces échantillons en poudre fine, par simple pulvérisation au mortier, permet, d'ailleurs, d'activer beaucoup leur attaque par le sel cuivrique.

Dosage de la glycérine dans les liquides fermentés.

Par M. J. LABORDE.

Sous-directeur de la Station agronomique de Bordeaux.

I. — La glycérine est, après l'alcool et l'acide carbonique, le produit le plus important de la fermentation alcoolique. On la dose d'ordinaire par la méthode bien connue de Pasteur ; mais, même avec les modifications de détail qu'on y a apportées, le procédé est long et peu pratique dans le cas d'analyses nombreuses et simultanées ; il est, en outre, tout à fait inexact et inapplicable aux liquides plus ou moins sucrés.

Les méthodes imaginées depuis Pasteur ne sont ni plus rigoureuses ni plus rapides ; aussi, les chimistes qui se sont occupés de l'analyse du vin ont-ils rarement pu procéder avec fruit à un dosage général et précis de la glycérine dans les liquides soumis à leur examen.

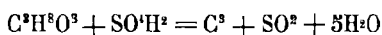
Dans le but de combler cette lacune, j'ai proposé en 1895 (2) une méthode qui donne des résultats satisfaisants avec tous les liquides complètement ou incomplètement fermentés. Je vais la décrire de nouveau ici avec les perfectionnements qui m'ont été suggérés par une grande pratique depuis cette époque.

(1) Carnot et Goutal, *Comptes-Rendus*, 23 janvier 1899.

(2) Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux.

II. — Comme dans les méthodes ordinairement employées, le dosage comprend deux opérations distinctes : l'extraction de la glycérine et la détermination de son poids. Je vais d'abord indiquer la dernière, qui est générale, la première étant susceptible de variations suivant les cas.

Pour éviter les longueurs et les incertitudes qu'entraîne la dessiccation de la glycérine dans le vide, la détermination de son poids est basée sur une décomposition par l'acide sulfurique à chaud, qui peut être représentée par l'équation suivante :



C'est de la quantité de charbon produite qu'on déduit le poids de glycérine correspondante. Pour que la réaction se passe suivant cette équation, il faut se placer dans des conditions bien déterminées.

Supposons que l'on ait une solution aqueuse de glycérine contenant 1 gr. au plus et 0 gr. 1 au moins de ce corps ; on l'introduit dans un matras de 250 cc. à fond plat, *mais peu étendu et très régulier*, avec 10 gouttes d'acide sulfurique, et l'on fait bouillir au bain de sable pour la concentrer. Pendant cette opération, la glycérine est *entièrement retenue* par l'acide sulfurique ; il n'y a pas de pertes par volatilisation ou entraînement, si l'on évite, bien entendu, les projections dues à une ébullition trop vive.

Lorsqu'il ne reste plus que 2 cc. environ de liquide dans le matras, on ajoute 6 cc. d'acide sulfurique concentré ; on ferme avec un bouchon de caoutchouc portant un tube de 50 centim. environ de hauteur, effilé et ouvert à son extrémité supérieure, taillé en biseau à l'autre extrémité, et l'on chauffe au bain de sable, de façon que, en une minute au plus, la température du liquide ait atteint 150 degrés au moins. A ce moment, une réaction vive commence dans le liquide, qui a noirci fortement ; il se dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs blanches d'eau et d'acide sulfurique. La température monte aux environs de 200 degrés et s'y maintient à peu près fixe, grâce à l'eau condensée qui retombe dans l'acide, où elle entretient l'ébullition et favorise la décomposition de la glycérine. Dès que la réaction est bien en train, il n'est pas nécessaire de chauffer aussi fortement qu'au début ; on peut baisser le feu ou porter le matras sur une partie moins chaude du bain de sable. On arrête l'attaque au bout de quelques minutes, lorsque le charbon obtenu se présente en grande partie sous forme de grumeaux, baignant dans l'acide, plus ou moins gros, suivant la quantité produite ; on laisse ensuite refroidir.

Il faut s'attacher à la bonne formation de ces grumeaux, qui est essentielle pour la réussite du dosage ; l'expérience, d'ailleurs, apprend vite à les obtenir convenablement, surtout si l'on suit exactement les prescriptions qui ont été indiquées. D'une manière générale, il n'y a aucune difficulté sérieuse pour arriver à cette décomposition de la glycérine, mais le résultat final s'obtient avec d'autant plus de facilité que l'on opère sur un poids plus important de matière. Ainsi, lorsque ce poids est voisin de 0 gr. 3 ou supérieur, vers la fin de la décomposition, le liquide noir se fige sous forme de coagulum d'aspect caséeux, que l'on réduit en grumeaux par l'agitation. Dans ce cas, il n'y a pas à craindre l'action ultérieure du charbon sur l'acide sulfurique, car cette action n'a lieu que vers 300 degrés avec de l'acide concentré, tandis qu'on ne dépasse guère 200 degrés dans les conditions de l'attaque, et que, d'autre part, l'acide est dilué d'un tiers.

Après refroidissement du matras, on y introduit 5 cc. d'acide chlorhydrique dilué de moitié, et l'on chauffe de nouveau au bain de sable, jusqu'à commencement de réapparition des vapeurs blanches acides. Cette opération détermine une décomposition plus complète du magma charbonneux et une séparation parfaite des grumeaux et de l'acide qui devient alors à peu près incolore. Il n'y a plus ensuite qu'à procéder à la pesée du charbon.

On commence par le laver dans le matras lui-même ; à cet effet, on remplit presque complètement celui-ci d'eau distillée, et l'on porte à l'ébullition ; on décante sur un filtre, qui retient les fines particules en suspension ; sur le résidu, on verse de nouveau de l'eau distillée et on fait passer tout le charbon sur le filtre. Sans s'attacher à un lavage plus parfait, on perce le filtre, pour faire tomber le charbon dans une capsule de platine avec un jet d'eau chaude, et, après addition de quelques centimètres cubes d'ammoniaque, on évapore l'eau au bain de sable ou à l'étuve à 110 degrés. Le charbon, qui reste dans la capsule, est en grains plus ou moins gros, durs et à cassure brillante, assez semblables à des grains de poudre. La dessiccation de ces grains de charbon doit être lente vers la fin, si l'on veut éviter qu'ils n'éclatent et ne soient projetés en partie hors de la capsule.

Avant de peser ce charbon, il faut le débarrasser des gaz et des sels ammoniacaux qu'il retient. Pour cela, on le chauffe dans la capsule à une température voisine du rouge, mais sans l'atteindre, afin d'éviter sa combustion. Il ne s'enflamme pas facilement, à moins qu'il ne soit en poudre très fine, et, dans ce cas, le dosage n'est pas bien réussi. L'opération se fait en promenant la capsule dans la flamme d'un bec Wiesnegg avec couronne à jet vertical,

jusqu'à ce que toute odeur piquante ait disparu et que le poids reste constant.

En multipliant, par le coefficient 2,56, le poids de ce charbon, dont on déduit les cendres après incinération, on a le poids de glycérine correspondant. C'est ainsi qu'en opérant sur des poids connus de glycérine cristallisable, on a obtenu les résultats suivants :

Poids de glycérine employés.	Poids de charbon trouvés.	Poids de glycérine calculés.
0 gr. 100	0 gr. 038	0 gr. 097
0 — 200	0 — 077	0 — 197
0 — 400	0 — 158	0 — 404
0 — 500	0 — 195	0 — 499
1 — 000	0 — 393	1 — 006

Ces résultats montrent que la décomposition de la glycérine, dans les conditions indiquées, donne bien la quantité théorique de charbon exigée par l'équation; d'ailleurs, si l'on recueille dans une éprouvette, sur le mercure, les gaz qui se dégagent de la réaction, l'analyse montre qu'il n'y a aucun gaz carboné.

III. — L'extraction de la glycérine des liquides fermentés comporte trois cas, suivant la proportion de sucre qu'ils renferment. Le premier s'applique aux liquides complètement fermentés et à ceux qui ne contiennent pas plus de 5 gr. de sucre par litre. S'il s'agit d'un vin, par exemple, on en prend 50 cc., que l'on introduit dans un matras de 250 cc., contenant 100 gr. environ de grains de plomb un peu gros (le n° 4 convient très bien), et l'on concentre par distillation (1), jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 2 à 3 cc. de liquide mouillant les grains de plomb. En ne dépassant pas cette limite, et, grâce à un chauffage modéré, grâce aussi aux matières extractives du vin et à son acidité naturelle, qui joue un peu le même rôle que l'acide sulfurique, toute la glycérine reste dans le matras; on peut le vérifier en évaporant, en présence d'acide sulfurique, le liquide distillé; on constate qu'il ne charbonne pas; donc il ne renferme pas de glycérine.

Après refroidissement du matras, on ajoute par fractions 1 à 2 grammes de chaux (éteinte avec le moins d'eau possible, non carbonatée et en poudre très fine), en agitant les grains de plomb pour rendre la pâte bien homogène; cette pâte doit avoir une consistance telle que chaque grain de plomb puisse rouler *séparément* en emportant avec lui une portion de la masse; l'extrac-

(1) On ajoute une très petite pincée de limaille de zinc pour favoriser l'ébullition.

tion de la glycérine peut se faire alors d'une manière complète et commode.

On verse dans le matras 75 cc. d'un mélange de deux volumes d'éther pour un volume d'alcool, et l'on imprime au plomb un mouvement d'agitation, comme s'il s'agissait de nettoyer le matras. Il faut, en effet, détacher toutes les parcelles de la pâte calcaire qui adhèrent à ses parois et aux billes, pour les mettre en suspension dans le liquide. L'opération est facile, et l'on finit par obtenir un précipité très fin, déshydraté et privé de glycérine, qui se sépare de la majeure partie du liquide par un repos de quelques minutes. On décante sur un filtre plat, puis on agite de nouveau le ballon pour pulvériser mieux encore, si c'est nécessaire, le dépôt boueux, et l'on ajoute 50 cc. du mélange éthéro-alcoolique. On décante de nouveau ; on lave une troisième fois avec 40 cc. de liquide, et on fait passer tout le précipité sur le filtre ; on le laisse ensuite égoutter, après l'avoir lavé une dernière fois. Le liquide filtré, dont le volume est d'environ 200 cc., est incolore et n'a dissous que des traces de matières étrangères à la glycérine. On pourrait peser cette glycérine comme on le fait dans la méthode Pasteur, mais il vaut mieux en déterminer la quantité par la méthode indiquée ci-dessus.

Pour cela, on ajoute 10 gouttes d'acide sulfurique dans la solution éthéro-alcoolique, que l'on soumet à la distillation (1). Lorsqu'il ne reste que quelques cc. de liquide encore riches en alcool, on ajoute 25 cc. d'eau et l'on fait bouillir pour chasser complètement cet alcool. Après concentration à 2 cc., on ajoute 6 cc. d'acide sulfurique, et l'opération se termine, comme il a été dit plus haut, par la décomposition de la glycérine et la pesée du charbon obtenu.

L'exactitude de la méthode d'épuisement a été vérifiée en opérant sur des liquides synthétiques analogues au vin, c'est-à-dire contenant de l'alcool, de la crème de tartre, du tannin et des quantités connues de glycérine ; ces quantités ont été toujours retrouvées d'une manière parfaite.

D'autre part, en répétant plusieurs fois le dosage dans un même vin, on trouve des résultats concordants, et, si, une fois ces résultats obtenus, on ajoute des quantités déterminées et croissantes de glycérine dans ce même vin, on retrouve la proportion théorique avec des différences inférieures à 0 gr. 25 par litre.

(A suivre).

(1) Le liquide recueilli peut être utilisé dans une nouvelle extraction, mais il est bon de ne l'employer qu'à partir du deuxième lavage.

Note sur la recherche de la viande de cheval dans les saucissons.

PAR M. FERDINAND JEAN.

L'introduction de la viande de cheval dans le saucisson constitue une falsification qui porte un sérieux préjudice à la charcuterie. Les saucissons mélangés sont, en effet, vendus comme constitués exclusivement de viande de porc, et les fraudeurs réalisent, de ce chef, d'importants bénéfices, avec d'autant plus de sécurité qu'ils savent qu'une faible quantité de fécule ou de farine, ajoutée dans la préparation, rend cette falsification très difficile à décèler chimiquement, les matières amylacées masquant la réaction de Brautigam et Edelmann.

Grâce à la modification que M. Th. Bastien a apportée au procédé Brautigam et Edelmann (1), ce procédé est devenu utilisable, même en présence des matières amylacées ; aussi, est-il permis d'espérer que, dans la lutte contre les fraudeurs, la science ayant ici le dernier mot, la falsification des saucissons par addition de viande de solipèdes (cheval, âne ou mulet) pourra être réprimée.

Le glycogène (2), qui caractérise la viande des solipèdes, étant précipitable par l'alcool fort, nous avons pensé à utiliser cette propriété, dans le but de rendre le procédé plus sensible et d'écartier les causes d'erreurs pouvant résulter de la présence d'épices ou d'aromates dans les viandes préparées ; nous opérons aussi d'une manière un peu différente pour obtenir, avec la solution d'iode, la réaction finale.

Le mode opératoire auquel nous avons recours consiste à épuiser, par macération dans l'eau, pendant une heure, à 60-70 degrés, le saucisson suspect finement haché ; on exprime et on obtient un liquide qu'on additionne de quelques gouttes d'acide acétique ; on porte ce liquide à l'ébullition, afin de coaguler les albuminoïdes, et on filtre ; le liquide filtré est réduit, par évaporation, à environ 20 cc. ; on le laisse refroidir, et on y ajoute 100 cc. d'alcool à 95°, qui précipite le glycogène. Lorsque le précipité s'est déposé, on décante l'alcool ; on passe le précipité sur un filtre plat, et on le lave à l'alcool, puis à l'éther ; on sèche le filtre, en le

(1) *Annales de chimie analytique*, 1899, pages 84 et 89.

(2) Les moules contiennent une forte quantité de glycogène et conviennent mieux que le foie pour la préparation de ce corps : les moules sont cuites et ensuite broyées avec de l'eau ; le bouillon est coagulé à l'ébullition avec quelques gouttes d'acide acétique, puis filtré. Le liquide filtré est concentré, puis précipité par un excès d'alcool fort ; on sépare le glycogène par filtration, et on le lave à l'alcool, puis à l'éther.

pressant entre des doubles de papier à filtrer ; on sépare la partie du filtre contenant le précipité, et on la met dans un petit verre à pied, avec 5 à 6 cc. d'eau bouillante ; après refroidissement, on ajoute égal volume d'acide acétique ; on agite fortement avec une baguette de verre, et on filtre.

Pour obtenir la réaction de Brautigan et Edelmann, on verse dans un verre de montre, placé sur une feuille de papier blanc, quelques cc. d'une solution d'iode iodurée (à 0,25 d'iode pour 100); on fait ensuite tomber, au milieu du liquide, 10 à 12 gouttes du filtratum. La présence du glycogène provenant de la viande de solipèdes est accusée par une coloration rouge virant au brun. Si le liquide ne contient que des traces de glycogène, on observe, après quelques minutes, au fond du verre de montre, la formation d'une zone rouge striée de brun.

Modification au procédé Denigès pour le dosage de l'acide urique.

Par M. E. MALLET,
Licencié ès sciences.

M. le professeur Denigès a indiqué, pour le dosage de l'acide urique dans l'urine, un procédé qui a été adopté par le Congrès international de chimie de 1896 et qui donne des résultats très satisfaisants (1). Ce procédé consiste essentiellement à précipiter l'acide urique à l'état d'urate cuivreux et à déterminer, par cyanimétrie, le cuivre insolubilisé ; de la proportion de métal trouvée, on déduit la dose d'acide urique correspondante.

On a proposé, dans ces dernières années, d'autres méthodes, consistant presque toutes à précipiter l'acide urique par les sels ammoniacaux et à doser l'acide insolubilisé à l'aide du permanganate de potasse. Hopkins a été le promoteur de ces nouveaux modes de dosage.

Nous avons pensé à combiner ces deux catégories de procédés, en empruntant à celui de Denigès la précipitation à l'état d'urate cuivreux, et à celui d'Hopkins le dosage par le caméléon ; nous sommes ainsi arrivé à des résultats rapides et exacts.

On commence, ainsi que l'a indiqué M. Denigès, par éliminer les phosphates, en ajoutant, à 100 cc. d'urine, 10 cc. d'une solution de 160 gr. de carbonate de soude anhydre dans 1 litre d'eau ; on agite et on filtre.

Comme le liquide filtré occupe un volume toujours inférieur à 100 cc., on en prélève une quantité qui soit dans un rapport

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 148.

simple avec l'équivalent du permanganate vis-à-vis de l'acide urique, en tenant compte de la dilution apportée par le carbonate de soude.

On prélève ainsi 82 cc. de filtratum, dans lequel on insolubilise l'acide urique, soit avec un mélange, préalablement préparé, de 5 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 40 gr. par litre, et de 20 cc. d'une liqueur faite avec :

Hyposulfite de soude cristallisé.	100 gr.
Sel de Seignette.	100 gr.
Eau distillée q. s. pour.	1 litre.

(Formule Denigès).

ou encore, comme Klüger, avec 30 cc. d'un mélange de 10 cc. de liqueur de Fehling et de 20 cc. de bisulfite de soude à 36-40° Baumé.

On agite et on filtre ; le filtre est lavé, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus alcaline, et on le projette dans 1/2 litre d'eau additionnée de 5 cc. de SO^2H^2 pur ; on agite vivement pendant quelques minutes, au contact de l'air, de façon à désagréger le filtre et à faire passer le cuivre au maximum d'oxydation ; puis on verse goutte à goutte du caméléon décinormal dans le mélange, jusqu'à coloration rosée persistant quelques instants. Supposons qu'on ait ainsi employé n cc. de cette liqueur titrée, dont chaque cc. correspond à 0 gr. 00745 (1) d'acide urique ; la proportion, par litre d'urine, de cet acide sera donnée par l'expression :

$$\frac{n \times 0 \text{ gr. } 00745 \times 1000 \times 110}{82 \times 100} = n \text{ décigr.}$$

Ce qui montre que la quantité cherchée est donnée, en décigrammes, par une lecture directe de la proportion employée de permanganate pour le dosage. Si n égale, par exemple, 5 cc. 7, c'est que l'urine renferme par litre 5 décigr. 7 ou 57 centigr. d'acide urique.

Les résultats coïncident avec ceux du procédé Denigès, un peu plus délicat dans son application.

Note sur l'emploi de la liqueur citro-magnésienne dans le dosage de l'acide phosphorique

Par le Dr DERODE, de Lille.

Dans les petites villes, les marchands d'engrais et les cultivateurs confient souvent leurs analyses d'engrais, et en particulier

(1) Ce coefficient a été déterminé à l'aide de l'acide urique purifié par l'acide sulfurique.

celles des superphosphates, au pharmacien. Il s'agit, en l'espèce, d'une opération facile, que tout pharmacien est à même d'exécuter, soit qu'on lui demande de doser seulement l'acide phosphorique total, soit qu'il ait à indiquer en même temps les quantités d'acide phosphorique soluble et d'acide phosphorique dit assimilable (on entend par acide phosphorique assimilable l'acide phosphorique soluble à froid dans le citrate d'ammoniaque).

Ayant eu dernièrement à faire le dosage de l'acide phosphorique total dans un superphosphate, j'ai éprouvé un mécompte sur lequel je désire attirer l'attention des chimistes qui se livrent à ce genre d'analyse.

Après avoir fait une prise d'échantillon et l'avoir pulvérisée finement, j'en ai pesé 5 gr., que j'ai fait dissoudre dans un ballon jaugé de 250 cc. au moyen de HCl et à chaud. Après refroidissement, j'ai ajouté de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, et j'ai filtré. Cette méthode, on le sait, est moins exacte que celle qui consiste à épuiser par décantation le résidu du traitement par HCl, qu'on recueille finalement sur un filtre et qu'on lave ; on complète ensuite le volume de 250 cc. avec de l'eau et on mélange. L'erreur qu'on commet ainsi, étant donné le faible résidu laissé par HCl, est insignifiante, et l'opération gagne beaucoup en rapidité.

J'ai prélevé 25 cc. du filtratum, correspondant à 0 gr. 50 de substance, dans lesquels j'ai précipité l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Je me suis servi, à cet effet, d'une liqueur citro-magnésienne que je savais préparée depuis quelque temps, et qui avait été filtrée déjà ; comme 10 cc. d'une telle liqueur est capable de précipiter 0,434 d'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, il m'avait semblé qu'un même volume serait suffisant pour entraîner tout l'acide phosphorique de 0 gr. 50 de superphosphates (ceux-ci titrant tout au plus 18 pour 100, soit 0 gr. 09 d'acide phosphorique pour 0 gr. 50).

J'ai donc versé 10 cc. de liqueur citro-magnésienne dans les 25 cc. du filtratum ; j'ai ajouté un excès d'ammoniaque, agité et laissé au repos pendant 12 heures sous une cloche.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien a été traité comme d'habitude, et le dosage de l'acide phosphorique a été fait au moyen de la solution de nitrate d'urane, dont 1 cc. précipite 0 gr. 005 d'acide phosphorique, et le résultat a été de 11 gr. 50 pour 100 d'acide phosphorique.

Ce résultat ne satisfaisant pas le marchand d'engrais, qui avait acheté un superphosphate garanti à 13,5 pour 100 ; je cherchai

d'où pouvait provenir un aussi grand écart, et j'acquis vite la certitude que la liqueur citro-magnésienne seule devait être incriminée: en séparant par filtration le liquide qui surnageait le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, et en traitant ce liquide par la mixture magnésienne classique, j'obtins un nouveau précipité, correspondant à peu près à la différence que je signale plus haut.

J'ai fait, avec le même échantillon, plusieurs essais, en me servant cette fois de mixture magnésienne, en présence de citrate d'ammoniaque, et j'ai toujours trouvé 13 gr. 6 pour 100 d'acide phosphorique.

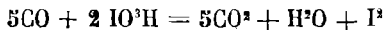
Je prévois l'objection qu'on me fera de ne pas avoir recherché, dès ma première opération, si tout l'acide phosphorique avait été précipité: je répondrai sans détours que j'étais tellement convaincu que les 10 cc. de la liqueur citro-magnésienne, même après léger dépôt et filtration, étaient largement suffisants, que je n'ai pas cru cet essai nécessaire.

D'ailleurs, et c'est là surtout le but de cette note, j'ai remarqué que la précipitation de l'acide phosphorique se fait toujours mieux et plus complètement — sans avoir recours à l'agitation *citro-mécanique* — en se servant de la mixture magnésienne en présence du citrate d'ammoniaque (qui empêche la précipitation de l'alumine, du fer, de la chaux).

En publiant cette faute opératoire, je crois être utile aux chimistes et aux pharmaciens, en les mettant en garde contre un pareil ennui et en les engageant, s'ils se servent de la liqueur citro-magnésienne, à vérifier son titre, ou plutôt sa force, dans chaque essai.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'oxyde de carbone. — MM. SCHLAGDENHAUFFEN et PAGEL (*Comptes-rendus* du 30 janv. 1899, p. 309). — Les auteurs rappellent le procédé de dosage de l'oxyde de carbone publié récemment par M. Nielloux (1), basé sur l'oxydation de ce gaz par l'acide iodique anhydre à 150 degrés, suivant la réaction.



Cette équation si simple semblait indiquer que d'autres com-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 158.

posés oxygénés devaient se comporter d'une façon identique. Des essais faits avec les acides molybdique, chromique, arsénique et arsénieux, stannique, antimonique et antimonieux, n'ont donné aucun résultat, ni à 150 degrés, ni à des températures plus élevées (300 degrés environ).

Les auteurs ont alors essayé l'action de quelques oxydes métalliques et ont obtenu les résultats suivants :

Oxyde d'argent. — L'oxyde d'argent, desséché à 150 degrés, placé dans un tube en U au bain-marie, est soumis à l'action d'un courant d'oxyde de carbone totalement privé d'acide carbonique. Au sortir du tube, le courant gazeux traverse une nouvelle solution d'hydrate de baryte, qui se trouble lorsque la température du bain-marie atteint 50 degrés. Le précipité, qui devient très abondant entre 54 et 60 degrés, indique la production d'une forte proportion d'acide carbonique. La teinte brune de l'oxyde d'argent change, et le produit prend rapidement un aspect blanc brillant; l'opération est terminée en quelques minutes. Pour voir si la formule $\text{CO} + \text{Ag}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{Ag}^2$ est applicable, il suffit de remplacer la solution de baryte par un tube de Liebig rempli de potasse à 30 p. 100, pesé avant et après le passage du courant gazeux. Dans les conditions ci-dessus, 2 gr. d'oxyde d'argent perdent 0 gr. 145 d'oxygène correspondant à 0 gr. 385 d'acide carbonique. L'augmentation du tube à potasse donne un nombre identique, ce qui justifie la formule ci-dessus.

Oxyde cuivreux. — En opérant dans des conditions identiques avec de l'oxyde cuivreux, chauffé préalablement à 150 degrés, la solution de baryte ne se trouble pas, même à 100 degrés. En employant un bain d'huile, le réactif se trouble légèrement à 125 degrés, et le précipité de carbonate de baryte devient abondant à 215 degrés; la teinte de l'oxyde passe du brun au rouge. Vers 300 degrés, une vive incandescence indique la fin de l'opération, et tout l'oxyde est transformé en cuivre métallique. Les résultats d'un dosage exécuté dans les conditions indiquées ci-dessus pour l'oxyde d'argent, permettent d'écrire la réaction $\text{CO} + \text{Cu}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{Cu}^2$.

Oxyde de bismuth. — L'oxyde de bismuth, desséché à 105 degrés et soumis à l'action d'un courant d'oxyde de carbone, commence à s'oxyder vers 230 degrés. Le précipité de carbonate de baryte augmente à 260 degrés, en même temps que le produit change de couleur. Entre 385 et 400 degrés, il noircit et se transforme en oxydule, mais non en bismuth métallique.

Oxydes de plomb. — Le minium subit un commencement de désoxydation à 225 degrés, tandis que la litharge ne semble être attaquée qu'à 300 degrés. L'oxyde blanc, provenant de l'hydrate de plomb, ne fournit de plomb métallique que vers 430 degrés. Cette réaction n'est pas aussi nette que celle des oxydes d'argent

et de cuivre, puisque le métal reste mélangé à une certaine quantité d'oxydure.

Les oxydes d'argent et de cuivre, étant complètement désoxydés, l'un à 60 degrés, l'autre à 300 degrés, et la quantité d'acide carbonique formé correspondant théoriquement à l'oxygène perdu, cette réaction constitue un nouveau procédé de dosage de l'oxyde de carbone.

X. R.

Dosage volumétrique du cérium, et emploi des sels cériques comme oxydants en analyse volumétrique. — M. JOB (*Comptes rendus* du 9 janvier 1899). — L'eau oxygénée décolore les sels cériques en liqueur acide et les réduit à l'état de sels céreux avec dégagement d'oxygène. En versant lentement l'eau oxygénée étendue dans la solution cérique, on saisit très bien le moment où la coloration jaune disparaît. L'auteur, en opérant sur une solution titrée de nitrate cérique, a établi que deux molécules de sel cérique se réduisent exactement au contact d'une molécule d'eau oxygénée, ce qui correspond bien au dégagement d'un demi-atome d'oxygène par molécule de sel cérique. Il est donc possible de doser le cérium total dans une solution acide, si l'on réussit à le faire passer intégralement à l'état de sel cérique. L'auteur a modifié, pour cela, la réaction de Gibbs et est arrivé à oxyder complètement les sels céreux en les traitant à froid par le bioxyde de plomb et par un excès d' AzO^3H concentré.

On peut alors doser le cérium total en prélevant un volume connu de solution à doser ; on ajoute un grand excès de AzO^3H et du bioxyde de plomb ; on agite, on filtre et l'on titre le sel cérique par l'eau oxygénée étendue.

La présence du thorium, du lanthane et des didymes sont sans influence sur le dosage, leurs sels ne s'oxydant pas dans ces conditions.

Cette réaction peut être appliquée à l'analyse générale, les solutions cériques étant très oxydantes et se conservant très longtemps. On pourra donc employer la solution cérique (sulfate ou nitrate) dans un grand nombre de cas où la réaction du permanganate est en défaut. L'auteur a pu doser ainsi l'acide oxalique des oxalochlorures, directement en liqueur nitrique, et, malgré la présence d' HCl , en faisant réagir à froid le nitrate cérique sur l'oxalochlorure et dosant par l'eau oxygénée le reste de l'oxydant.

X. R.

Moyen de distinguer le carbonate de chaux précipité de la craie lavée. — M. le Dr CARLES (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1898). — Pour différencier le carbonate de chaux précipité de celui qui est obtenu en pulvérisant et en lavant plus ou moins la craie, le

blanc de Meudon, le blanc de Troyes, le blanc d'Espagne, M. Carles propose les deux moyens suivants :

1° On prend 10 gr. de poudre, qu'on délaye avec 100 gr. d'eau environ ; après cinq minutes de repos, avant que la poudre soit complètement déposée, on décante la moitié du liquide, sans agiter ; on ajoute de l'eau pour remplacer le liquide rejeté ; on agite ; on laisse encore reposer, et on procède de la même manière cinq à six fois de suite ; la dernière fois, on conserve dans le verre environ 10 cc. de bouillie, dont on examine une parcelle au microscope ; si elle est formée par du carbonate de chaux précipité, on n'aperçoit que des grains amorphes de même dimension ; si c'est de la craie lavée, on constate la présence de cristaux translucides, avec un mélange d'agglomérats amorphes et opaques.

2° On prend 10 gr. de matière, qu'on additionne de 50 cc. d'eau et d'une quantité suffisante d'HCl pour dissoudre à froid. La craie lavée se dissout vers la fin avec lenteur et donne une solution louche, plus ou moins jaune, alors que le carbonate de chaux donne une solution limpide et incolore.

Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la solution, le liquide provenant de la craie lavée donne un précipité très sensible et jaunâtre, dû au fer qu'elle contenait, tandis qu'il ne se forme qu'un précipité insignifiant dans le liquide fourni par le carbonate de chaux précipité.

Formaldoxime, réactif du cuivre. — M. BACH (*Comptes rendus* du 6 février 1899). — La formaldéhyde forme, avec l'hydroxylamine, une oxime ; la *formaldoxime*. On obtient le chlorhydrate de formaldoxime en mélangeant des équivalents égaux de formaldéhyde en solution aussi concentrée que possible et de chlorhydrate d'hydroxylamine ; on abandonne le mélange dans le vide d'un exsiccateur garni d'acide sulfurique et de potasse, et il se dépose des cristaux qu'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique chaud.

On peut encore obtenir ce chlorhydrate de formaldoxime en mêlant équivalents égaux de chlorhydrate d'hydroxylamine et de trioxyméthylène, et en faisant cristalliser le produit dans l'alcool méthylique chaud.

Ce chlorhydrate de formaldoxime donne, avec une solution très étendue de sulfate de cuivre et la potasse caustique, une coloration violette très intense ; cette réaction est sensible même avec une solution contenant 1 millionième de sulfate de cuivre ; avec une solution au 1/10,000, la coloration est assez intense pour que le mélange laisse à peine passer la lumière. Avec des solutions peu étendues, on obtient une coloration vert foncé, et la couleur violette apparaît en ajoutant une quantité d'eau suffisante.

Avant de procéder à la recherche du cuivre par la formaldoxime il faut éliminer les métaux de la famille du fer.

Pour préparer le réactif, on se contente de mélanger quantités équimoléculaires de formaldéhyde en solution à 20 p. 100 et de chlorhydrate d'hydroxylamine ; cette solution paraît se conserver indéfiniment.

La réaction que produit la formaldoxime avec les sels de cuivre en présence des alcalis offre beaucoup d'analogie avec celle que donne le biuret dans les mêmes conditions ; cependant il n'y a pas identité complète entre les réactions, attendu que la coloration violette produite par la formaldoxime tire sur le noir, tandis que celle du biuret présente une nuance pourpre ; en outre, à teneur égale en cuivre des solutions, la réaction de la formaldoxime est plus sensible que celle du biuret.

Recherche de la viande de cheval dans le saucisson. — M. BASTIEN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 janvier 1899). — Nous avons analysé, dans le numéro de février 1899 de ce Recueil, p. 54, un travail de M. Bastien sur la recherche de la viande de cheval dans le saucisson ; M. Bastien a fait de nouvelles expériences, desquelles il résulte que la viande d'âne et de mulet donne les mêmes réactions que celle de cheval, ce qui n'a rien de surprenant, puisque le cheval, l'âne et le mulet appartiennent à l'ordre des solipèdes.

M. Bastien ayant acheté dans différentes boucheries plusieurs échantillons de viande de bœuf, dont quelques-uns présentaient les réactions de la viande de cheval, il s'est demandé si la viande de certains morceaux ne jouirait pas de la propriété de se comporter, vis-à-vis des réactifs, comme la viande de cheval ; or, le morceau appelé rumsteck est le seul qui donne une coloration avec l'eau iodée et avec la solution iodo-iodurée, mais cette coloration est faible et rouge brun, au lieu d'être rouge violet ; d'autre part, si l'on ajoute un volume égal d'acide acétique au bouillon de rumsteck, avant de faire agir le réactif iodé, on constate qu'il ne se produit plus aucune coloration lorsqu'on ajoute le réactif ; l'addition d'une même quantité d'acide acétique et même de deux volumes de cet acide au bouillon de cheval n'empêche pas la coloration rouge violet de se produire.

On peut donc conclure en toute sécurité que toute viande vendue comme viande de bœuf, qui donne une coloration rouge violet avec l'eau iodée ou avec une solution iodo-iodurée, est de la viande de cheval.

Moyen de reconnaître la margarine et le beurre de coco dans le beurre. — M. COTTON (*Bulletin de pharmacie de Lyon* de novembre-décembre 1898). — M. Cotton propose un procédé facile et rapide pour déceler la présence de la

margarine ou du beurre de coco dans le beurre de vache. Ce procédé est basé, d'une part, sur la propriété réductrice que possèdent certains principes contenus dans le beurre et indépendants de la matière grasse ; d'autre part, sur certains caractères propres à la matière grasse elle-même.

Le corps réductible qu'emploie M. Cotton est un réactif auquel il donne le nom de *réactif bismutho-sodique* et qui est préparé de la manière suivante : on mêle 8 gr. de sous-nitrate de bismuth avec 60 gr. de soude caustique de densité 1.33, 4 gr. de sel de Seignette et 95 gr. d'eau distillée ; on chauffe à 95 degrés, et, après refroidissement, on ajoute 20 gr. de glycérine.

M. Cotton a établi de la façon suivante la comparaison du phénomène qui se passe en mettant les trois graisses ci-dessus mentionnées avec le réductif bismutho-sodique ; il a pris trois flacons de même forme et de même capacité, dans chacun desquels il a introduit 10 gr. de chacune des trois graisses ; le beurre contenant généralement un peu d'eau, le poids de 10 gr. a été majoré du poids de la quantité d'eau qu'il renfermait et qui avait été préalablement déterminée ; les trois flacons ont été plongés dans l'eau à 32-35 degrés, de manière à faire fondre les graisses ; lorsque la fusion a été obtenue, il a ajouté, dans chaque flacon, 10 gr. de réactif bismutho-sodique, et il a porté immédiatement les flacons dans l'eau bouillante, où il les a maintenus pendant trois minutes, en agitant plusieurs fois ; les flacons ont été ensuite enlevés et abandonnés au repos ; il a alors remarqué que le beurre était devenu noir, par le fait de la réduction du bismuth en présence des éléments étrangers à la matière grasse ; le beurre de coco n'a pas varié ; la margarine a pris une teinte légèrement jaunâtre.

Lorsque la matière grasse s'est refroidie dans les flacons, M. Cotton a constaté qu'à 29 degrés, le flacon contenant le beurre pouvait être penché horizontalement sans que la matière grasse s'échappât ; la même opération n'a réussi, pour la margarine, qu'à 23 degrés, et, pour le beurre de coco, qu'à 21 degrés.

Enfin, M. Cotton a constaté que, après l'opération qui précède, la proportion de matière grasse saponifiée dans le flacon de beurre était de 12 p. 100 au moins ; dans le flacon à la margarine, la proportion ne dépassait pas 1,5 p. 100 ; dans le flacon au beurre de coco, elle n'atteignait pas 1 p. 100.

Dosage de l'albumine dans l'urine. — M. R. DELAUNAY (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} février 1899, p. 100). — La précipitation de l'albumine sous l'influence de la chaleur, en présence de l'acide acétique, s'opère mal dans certaines urines n'en renfermant que des traces.

L'auteur a, au contraire, obtenu de bons résultats en prenant, au préalable, la précaution de saturer de sulfate de soude l'urine

à examiner. Le précipité d'albumine est, dans ce cas, lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum.

De la nature du sucre diabétique. — MM. PATEIN et DUFAU (*Comptes rendus* du 6 février 1899). — On admet généralement que le glucose est le sucre ordinaire des urines diabétiques et que le lévulose s'y rencontre très rarement.

Landolph ne partage pas cette opinion, et, selon lui, il y aurait trois sortes de sucres diabétiques (1) : 1° un sucre réduisant en jaune la liqueur de Fehling, et donnant des chiffres concordants au saccharimètre, avec la liqueur de Fehling et par la fermentation ; 2° un sucre réduisant en rouge la liqueur de Fehling, réduisant une fois et demie plus que le sucre de raisin ; le polarimètre indique une quantité de sucre bien moindre que la liqueur de Fehling ; 3° un sucre réduisant la liqueur de Fehling en rouge violacé, réduisant deux fois plus que le sucre de raisin ; le polarimètre indique une quantité de sucre égale à la moitié de la quantité indiquée par la liqueur de Fehling.

Contrairement aux assertions de Landolph, M. Le Goff a extrait de l'urine des diabétiques du glucose pur, dont il a démontré l'identité avec le glucose *d* de Fischer (2).

Pareille divergence d'opinion s'est manifestée relativement à la nature du sucre contenu dans le sang des diabétiques. D'après M. Hédon, qui avait extrait du sang un sucre à peu près pur, dont le pouvoir polarimétrique correspondait à 21 gr. de glucose par litre, tandis que le pouvoir réducteur correspondait à 36 gr., le sucre du sang des diabétiques serait un sucre différent du glucose ou bien il serait formé d'un mélange de divers sucres jouissant de propriétés optiques contraires.

Tel n'est pas l'avis de M. Hanriot, qui, lui aussi, a constaté que le sucre du sang diabétique possède un pouvoir rotatoire plus faible que le glucose et un pouvoir réducteur supérieur ; mais, après avoir purifié ce sucre, il a trouvé une concordance parfaite entre les pouvoirs réducteur et optique ; de plus, il a préparé, avec ce sucre, une osazone et un parachloralose correspondant à l'osazone et au parachloralose que donne le glucose *d*. M. Hanriot ajoute qu'il a trouvé, dans les urines diabétiques, deux corps réducteurs n'ayant aucun pouvoir rotatoire.

Enfin, d'après M. Carles, les urines normales auraient une action lévogyre (de — 0° 25 à — 0° 80), de sorte qu'une urine marquant 0° au polarimètre renferme un sucre réducteur dextrogyre, com-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 28 décembre 1896, 12 juillet 1897 et 14 novembre 1898 ; voir aussi *Annales de chimie analytique*, 1897, pages 311 et 449.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 23.

pensant l'action lévogyre exercée par les matières extractives de l'urine.

MM. Patein et Dufau se sont livrés à des expériences ayant pour but de jeter quelque lumière sur une question aussi controversée.

Ils ont opéré sur une urine diabétique qui, après avoir été clarifiée au sous-acétate de plomb, indiquait au polarimètre une quantité de sucre beaucoup moindre que celle indiquée par la liqueur de Fehling ; mais les résultats ont été différents lorsqu'ils ont opéré sur la même urine déféquée avec le nitrate acide de mercure, comme l'a conseillé M. Tanret pour le traitement de l'urine avant l'essai à la liqueur de Fehling. Ils ont pratiqué cette défécation en additionnant 100 cc. d'urine de 10 cc. de nitrate acide, puis d'un excès de lessive de soude, et enfin d'eau distillée pour amener le volume total à 150 cc. Le liquide filtré a donné, au saccharimètre, des chiffres concordant sensiblement avec ceux donnés par la liqueur de Fehling.

MM. Patein et Dufau concluent en disant que, parce qu'une urine diabétique donne des chiffres plus faibles au saccharimètre qu'avec la liqueur de Fehling, cet écart ne signifie en aucune façon que le sucre qu'elle contient ne soit pas du glucose *d.*

Pour eux, la différence observée provient de la présence, dans l'urine, de matières lévogyres que le sous-acétate de plomb ne précipite pas complètement et dont le pouvoir optique compense partiellement l'action dextrogyre du glucose.

REVUE DES PUBLICATIONS ETRANGÈRES

Emploi du disulfocarbonate d'ammoniaque comme succédané de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammoniaque. — M. le Dr VOGTHERR (*Berichte der deutschen Pharm. Gesel.*, 1898, p. 228). — On a déjà proposé différents corps comme succédanés de l'hydrogène sulfuré ; l'auteur recommande le sulfocarbonate d'ammoniaque. On le prépare de la manière suivante : Dans un flacon bouché à l'émeri, on agite 5 parties de sulfure de carbone avec 9 parties d'ammoniaque à 20 p. 100, jusqu'à ce que tout le sulfure de carbone soit dissous. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique ou acétique, jusqu'à ce que le précipité, qui se forme par cette addition, ne se dissolve plus que lentement. On dilue ensuite le réactif de trois ou quatre fois son volume d'eau.

On obtient ainsi une liqueur de couleur jaune orange, à odeur ammoniacale, renfermant de 10 à 12 p. 100 de disulfocarbonate d'ammoniaque $\text{CO}(\text{AzH}_3)_2$.

ACTION DU RÉACTIF SUR LES ACIDES : Avec l'acide sulfurique à froid, mise en liberté d'acide disulfocarbonique, qui précipite ; à chaud, dégagement d'hydrogène sulfuré et d'oxysulfure de carbone.

ACTION DU RÉACTIF SUR LES SELS MÉTALLIQUES :

Sels alcalins et alcalino-terreux : pas de précipité, ni en solution alcaline, ni en solution acide.

Sels de magnésium : précipité gélatineux, soluble dans le chlorure d'ammonium et dans les acides.

Sels d'aluminium : précipité blanc en solution alcaline, insoluble dans un excès de réactif et dans les sels ammoniacaux.

Sels ferreux : précipité noirâtre en solution alcaline, devenant jaune-brun à l'air. Le liquide surnageant devient plus ou moins rouge.

Sels ferriques : coloration rouge en solution acide concentrée, précipitation partielle en solution étendue. En solution alcaline, une partie du fer est précipitée sous forme de sulfure, en même temps que du soufre se dépose. Une autre partie du fer reste dissoute à l'état de sulfocyanure.

Sels de chrome : précipités en solution alcaline.

Chromates : en solution acide, réduction en sels de chrome et précipitation de soufre, mais sans précipitation du chrome. En solution alcaline, après réduction en sels de chrome, il y a précipitation d'hydroxyde.

Sels de manganèse : en solution alcaline, précipité couleur chair.

Sels de nickel : en solution acide, précipitation en brun et redissolution du précipité sous l'action de la chaleur (caractère distinctif d'avec les sels de cobalt). En solution alcaline, précipitation du sulfure noir, insoluble dans HCl à 5 p. 100.

Sels de cobalt : précipitation en solution acide faible, avec redissolution partielle à chaud.

En solution alcaline, précipitation.

En présence du cyanure de potassium en excès, les sels de cobalt ne sont pas précipités.

Sels de zinc : précipité blanc, floconneux, en solution alcaline.

Sels de plomb : en solution fortement acide, il n'y a pas de précipitation, même si l'on dilue, après coup, la solution avec de l'eau (différence avec l'hydrogène sulfuré). Des solutions faiblement acides sont totalement précipitées. En solution neutre ou alcaline, il se fait un précipité rouge-brun.

Sels de cuivre : précipitation en solution faiblement acide ou faiblement alcaline.

Sels d'argent : en solution acide, précipitation de sulfure d'argent.

Sels mercuriques et mercureux : en solution acide, précipité noir.

Sels de cadmium : précipité jaune, insoluble dans les acides dilués, dans l'ammoniaque et dans un excès de réactif.

Sels de bismuth : précipité brun-noir dans les solutions acides.

Sels arsénieux et arséniques : en solution acide, précipitation du sulfure jaune. Précipité facilement soluble dans un excès de réactif, ainsi que dans l'ammoniaque.

Sels antimoniques, stanneux et stanniques : précipités de la solution acide. Les précipités ont la couleur de ceux donnés par l'hydrogène sulfuré. Avec l'aide de la chaleur, les précipités se dissolvent dans un excès de réactif.

L'auteur a établi une méthode d'ensemble pour la recherche systématique des métaux au moyen du sulfocarbonate d'ammoniaque. Il pense que ce réactif pourra aussi trouver des applications en analyse quantitative.

C. F.

Nouvelle réaction de l'arsenic et de l'étain, et des métaux voisins. — M. le Dr J. DUCOMMUN (*Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie*, 1898, p. 433). — Lorsqu'on mélange le sulfhydrate d'ammoniaque avec une petite quantité de formaline (formol à 40 p. 100), la coloration jaune disparaît, et il se produit à froid un abondant précipité blanc, qui, par addition d'un peu de SO^4H^2 concentré, se redissout complètement. Ce phénomène ne se produit pas lorsqu'on opère avec le sulfhydrate d'ammoniaque dilué jusqu'à ce que sa coloration devienne presque insensible ; dans ce cas, la liqueur reste incolore et limpide.

Lorsque le sulfure d'ammonium contient en dissolution du sulfure d'arsenic, il donne, après dilution comme il est indiqué ci-dessus, puis addition de formaline et de SO^4H^2 , un précipité blanc, volumineux, qu'une nouvelle addition de SO^4H^2 ne redissout pas. Si le sulfure dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque est du sulfure d'antimoine, on obtient un précipité rouge-orangé clair ; le sulfure d'étain se traduit par un précipité blanc ; le sulfure d'or, par un précipité blanc-jaunâtre, et le sulfure de platine, par un précipité brun-rouge.

Tous ces précipités renferment le métal en combinaison organique, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par le noircissement sur la lame de platine ou dans une petite capsule de porcelaine.

On peut déceler 2 milligr. d'acide arsénieux au moyen de cette réaction. Pour l'or et le platine, la sensibilité est moindre.

La précipitation des métaux du groupe de l'arsenic et de l'étain par le sulfhydrate d'ammoniaque, la formaline et SO^4H^2 , sans séparation de soufre, permet de réaliser l'analyse qualitative sans employer l'hydrogène sulfuré. La marche de l'opération est alors la suivante :

La substance à analyser, dissoute, est neutralisée à peu près

par l'ammoniaque, additionnée de sulfhydrate, puis portée à l'ébullition (pour dissoudre éventuellement le sulfure de platine et réduire l'acide arsénique) ; une partie du filtratum est fortement diluée, puis additionnée de formaline, et enfin de SO^4H^2 . (La solution renfermant du sulfure de platine ne saurait être décolorée par la formaline).

S'il se produit un précipité, celui-ci est repris, et le métal ou les métaux qu'il renferme sont caractérisés par les méthodes connues. S'il ne se produit pas de précipité, c'est que la substance ne renferme aucun des métaux précités.

Cette réaction, qui est très simple et très rapide, en même temps que sensible, peut être préconisée pour la recherche de l'arsenic dans les produits chimiques et dans les produits pharmaceutiques, par exemple dans le sous-nitrate de bismuth.

C. F.

Dosage volumétrique de l'anhydride perosmique.

— M. KLOBBIE (*Acad. Scienc. d'Amsterdam* du 23 avril 1898 ; suivant *Bull. Assoc. belge des Chim.*, 1898, p. 202). — Si l'on ajoute à de l'acide perosmique OsO^4 de l'iodure de potassium et SO^4H^2 dilué, quatre atomes d'iode sont mis en liberté par une molécule d'acide perosmique, et il se produit en même temps une coloration verte caractéristique, due à la formation d'hydrate de l'oxyde OsO^4 . On dose l'iode mis en liberté à l'aide de l'hyposulfite de soude, le terme du dosage étant indiqué par du papier à l'amidon sur lequel on opère à la touche, car la coloration du liquide ne permettrait pas de percevoir la formation de l'iodure d'amidon.

Séparation et dosage de l'arsenic. — MM. J. et S. PAT-TINSON (*Journ. of Soc. of chem. ind.*, 1898 p. 211). — Les auteurs séparent l'arsenic d'avec l'antimoine, l'étain, le plomb, le cadmium et le bismuth en le précipitant par l'hydrogène sulfuré dans une solution rendue fortement acide par HCl. Dans ces conditions, l'arsenic se précipite seul.

Ce procédé a été déjà proposé pour la séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine et l'étain. Il ne s'applique pas à la séparation d'avec le cuivre, l'argent, le mercure, l'or et le platine.

Dosage électrolytique du cadmium. — M. E. RIM-BACH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1898, p. 284). — L'auteur recommande vivement la méthode de Beilsten et Jawein, et il décrit la manière dont il procède : 150 à 200 cc. de la solution renfermant le cadmium à l'état de sulfate ou de chlorure sont additionnés, après neutralisation, s'il y a lieu, d'un excès, (environ 3 gr.) de cyanure de potassium pur du commerce (98 p. 100) et soumis à l'action d'un courant électrique de 0,02 à 0,04 ampère et de 3,0 à 3,3 volts pendant 12 à 16 heures, à la température ordinaire.

Le métal déposé est d'un blanc d'argent et adhère parfaitement. On interrompt le courant, on lave et on sèche. La liqueur surnageante est colorée en brun foncé, si le courant a été suffisamment intense ; elle est incolore ou légèrement jaunâtre, si le courant a été trop faible.

Cette méthode convient très bien à l'analyse des alliages de cadmium, d'aluminium et d'étain avec de petites quantités de cuivre. On dissout l'alliage dans AzO^2H ; on évapore ensuite en présence de SO^4H^2 ou d' HCl et on électrolyse.

La méthode permet d'effectuer également la séparation du cadmium, d'avec le magnésium ; il faut, dans ce cas, ajouter assez de chlorhydrate d'ammoniaque pour empêcher la précipitation du magnésium.

Recherche rapide du perchlorate dans les nitrates. — M. NYSSENS (*Bull. de l'Assoc. belge des chim.*, 1898, p. 187). — L'auteur, ayant remarqué que l'acide perchlorique se trouve dans les nitrates du Chili associé à la potasse, et, par conséquent, sous forme d'un sel peu soluble dans l'eau, s'est basé sur cette propriété pour isoler le perchlorate de la masse du nitrate.

On prépare une solution saturée à la température ordinaire de perchlorate de potasse, et on a soin de laisser dans le flacon un excès de sel indissous, qui maintient la solution saturée.

Dans un tube à essais, on introduit une certaine quantité du nitrate à essayer ; on y ajoute 15 cc. environ de la solution de perchlorate, et on y dissout le nitrate, en ayant soin de plonger le tube dans un vase contenant de l'eau à la température du laboratoire, pour éviter le refroidissement produit par la dissolution du nitrate.

Le perchlorate reste dans le résidu insoluble. On filtre ; on lave une fois avec la solution de perchlorate, puis avec de l'alcool à 85°, et on caractérise le perchlorate resté sur le filtre par les procédés habituels.

X. R.

Essai du carbonate de lithine. — M. LYMAN F. KEBLER (*American Journ. of Pharm.*, décembre 1898, p. 604). — La Pharmacopée des Etats-Unis de 1890 décrit le carbonate de lithine comme une poudre légère, blanche, sans odeur, d'une réaction alcaline et inaltérable à l'air. Il est soluble dans 80 parties d'eau à 15 degrés ; sa solubilité est augmentée dans l'eau chargée d'acide carbonique ; il est soluble dans les acides avec effervescence, insoluble dans l'alcool ; il fond au rouge, et, à une plus haute température, il est partiellement converti en oxyde par perte d'acide carbonique. 1 gr., traité par 40 cc. d'acide acétique dilué, doit se dissoudre et donner une solution parfaitement lim-

pide, qui ne doit donner aucun précipité avec le nitrate d'argent, l'hydrogène sulfuré, le chlorure de baryum, l'oxalate d'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et le nitrite double de sodium et de cobalt. Le chlorure de lithium préparé avec 1/2 gr. de carbonate doit-être, après fusion, entièrement soluble dans 3 cc. d'alcool absolu, et l'addition de 3 cc. d'éther ne doit y produire aucun trouble. Par titrage avec un acide normal, en présence d'orangé de méthyle, le carbonate de lithine doit indiquer une richesse au moins égale à 98,98 p. 100 de LiCO_3 .

H. C.

Réaction caractéristique du nickel et du cobalt. — M. PAPASOGLI (*Orosi*, 1898, p. 265). — A la solution aqueuse neutre ou presque neutre, réduite au volume de 10 cc. environ, on ajoute une solution de soude à 2 p. 100, dans laquelle on a préalablement dissous 10 gr. de saccharose.

Si la solution renferme seulement du cobalt, on obtient un liquide transparent, d'une belle coloration bleu violet foncé. S'il n'y a que du nickel, on obtient un précipité blanc verdâtre, et, quand les deux métaux existent dans la solution, les deux réactions se manifestent ensemble, coloration et précipité.

Le précipité d'oxyde de nickel est insoluble dans un excès de réactif; mais, si la solution contient du cobalt, il reste un peu de nickel en solution. Lorsque le cobalt n'est pas en trop grand excès, on peut déceler 0,0005 de sel de nickel, mais, au lieu d'avoir une solution azurée transparente, on n'a qu'une opalescence.

S'il y a un excès de nickel, une partie du cobalt se précipite avec lui, et l'intensité de la coloration bleue est affaiblie et peut même ne pas se produire, quoiqu'il reste dans la solution assez de cobalt pour le reconnaître.

Pour déceler le cobalt, il suffit d'ajouter au liquide filtré sucré, dans lequel la présence du nickel a empêché la coloration bleue caractéristique, 1 goutte ou 2 d'amylsulfocarbonate de soude, qui donne aussitôt une coloration vert jaunâtre, ou 1 à 2 gouttes de sulfure jaune d'ammonium, qui produit une coloration marron dont l'intensité augmente lentement. Pour identifier le nickel, on dissout dans l'ammoniaque le précipité sur le filtre, et on ajoute à la solution 1 ou 2 gouttes d'amylsulfocarbonate de soude, qui donne une très belle coloration rouge sang.

Le réactif xanthamylique se prépare en mélangeant à volumes égaux de l'alcool amylique et du sulfure de carbone, et ajoutant au mélange un égal volume de solution de soude à 50 p. 100. On agit jusqu'à obtention d'un liquide jaune homogène.

A. D.

Pouvoir calorifique des charbons. — M. DE PAEPE (*Bull. Assoc. belge des chim.*, novembre 1898, p. 279). — L'auteur

examine les diverses méthodes qui permettent de calculer le pouvoir calorifique des charbons, étant donnée leur analyse élémentaire (principalement par la formule de M. Arth et celle de M. Malher) ou leur analyse au creuset. Il s'attache plus spécialement à cette dernière, qui se fait avec une grande facilité. La formule de M. Gmelin, et celle, plus récente, de M. Goutal (1), permettent de calculer le pouvoir calorifique connaissant la teneur en carbone fixe et en matières volatiles.

M. de Paepe a étudié attentivement la formule de M. Goutal, et il a été conduit à la modifier de la manière suivante :

Soit :

P , le pouvoir calorifique ;

C , la teneur de la houille en carbone fixe ;

M , sa teneur en matières volatiles ;

A , un coefficient variable avec la teneur en matières volatiles ;

M' , la teneur en matières volatiles sur le charbon supposé privé d'eau et de cendres.

$$M' = \frac{100 M}{M + C}$$

La formule de M. Goutal est la suivante :

$$P = \frac{8150 C + AM}{100}$$

Voici les valeurs de A proposées par M. de Paepe :

$A = 14.000$	pour	$M' = 2$ à 12
$A = 12.000$	»	$= 12$ à 17
$A = 11.000$	»	$= 17$ à 24
$A = 10.200$	»	$= 24$ à 30
$A = 9.400$	»	$= 30$ à 35
$A = 8.000$	»	$= 35$ à 38
$A = 7.900$	»	$= 38$ à 40
$A = 7.600$	»	$= 40$ à 50

X. R.

Modification de la méthode Hübl pour la détermination de l'indice d'iode. — M. J. J. A. WYSS (*Berichte der chem. Gesellschaft*, 1898, p. 750.) — Lorsqu'on met un corps gras en contact avec la solution de Hübl, pour la détermination de l'indice d'iode, il y a fixation d'une certaine quantité d'iode sur le corps gras ; d'après l'auteur, c'est l'acide hypoïdeux qui détermine cette fixation. Il y aurait donc intérêt à substituer l'acide hypoïdeux à la solution de Hübl ; mais cet acide est difficile à préparer et à conserver. M. Wyss tourne la difficulté en prenant du chlorure d'iode, qui, en présence de l'eau, se convertit en acide hypoïdeux et HCl suivant la formule.



(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 169.

Il faut choisir un dissolvant du chlorure d'iode qui contienne suffisamment d'eau pour décomposer le chlorure d'iode et qui, d'autre part, ne soit pour ainsi dire pas oxydé par l'acide hypoiodéux formé. M Wyss a choisi l'acide acétique à 95 p. 100 ; il prépare une solution de 13 gr. d'iode dans 1 litre d'acide acétique ; il détermine le titre de cette solution, et il y fait ensuite passer un courant de chlore jusqu'à ce que le titre de la solution soit doublé ; le changement de coloration de la solution indique le moment où ce résultat est obtenu.

On se sert alors de cette solution, qui est très stable, comme on se sert de la solution de Hübl, avec cette différence qu'on ajoute, pour le titrage, un peu moins d'iodure de potassium (10 cc. d'une solution à 10 p. 100).

D'après les expériences de l'auteur, les indices d'iode obtenus avec sa solution sont un peu plus élevés que ceux donnés par la solution de Hübl ; désirant savoir lesquels de ces indices se rapprochaient le plus de la vérité, il a essayé comparativement les deux solutions sur l'alcool amylique, et il a constaté que les chiffres fournis par sa solution se rapprochent des chiffres théoriques, tandis qu'il existe un écart assez sensible entre ces derniers et ceux qu'on obtient avec la solution de Hübl.

Recherche du saccharose dans le vin, les liqueurs, etc. — M. PAPASOGLI (*Orosi*, 1898, p. 263). — Si, dans une solution de saccharose, on verse quelques gouttes d'un sel de cobalt et qu'on ajoute au liquide un léger excès de soude caustique, la solution sucrée prend une belle couleur violet améthyste assez foncée et persistante. Le même essai, avec une solution de glucose, donne une coloration bleu d'azur, pâissant peu à peu et devenant finalement vert sale. Cette réaction est sensible pour une solution contenant 0 gr. 5 de saccharose par litre d'eau.

Un liquide contenant les deux sucres donne la réaction chromatique du saccharose, qui se maintient très nette, même si, dans 100 parties de solution, il y en a 9 de glucose et 1 de saccharose.

La présence de la glycérine ne masque pas la réaction : la glycérine donne, avec le cobalt et la soude, une légère coloration verdâtre.

Les liquides complexes doivent être, au préalable, traités par l'acétate basique de plomb, afin de les débarrasser des gommes, dextrines, acide tartrique, tartrates, etc., qui peuvent diminuer l'intensité de la coloration.

A. D.

Détermination de l'acide sulfurique dans le vin et dans le vinaigre. — M. F. BIMBI (*Bull. Soc. chim.*, 5 juillet 1898, p. 575, d'après *Bolletino chimico farmaceutico*, 1898, p. 133). — D'après l'auteur, on ne peut pas extraire SO_4H^2 libre

du résidu sec par l'alcool absolu ; car cet acide donne, avec le tartre, du bisulfate de potasse et de l'acide tartrique.

Il en est de même pour le vinaigre, additionné frauduleusement de SO^4H^2 et que l'on conserve dans des vases de grès. Il est donc nécessaire de doser le tartre, l'acide tartrique libre et les sulfates.

Dosage volumétrique de la morphine dans l'opium. — MM. A. B. PRESCOTT et H. M. GORDIN (*Journal of American chem. Soc.*, 1898, p. 724). — 1 gr. d'opium finement pulvérisé est trituré dans un mortier avec 2 à 3 cc. d'un mélange de 5 cc. d'ammoniaque, 5 cc. d'alcool, 20 cc. d'éther et 10 cc. de chloroforme. Le mortier est couvert et abandonné environ trois heures, pendant lesquelles il est bon de triturer quelquefois très légèrement. Au bout de ce temps, on ajoute à la masse pâteuse environ 15 gr. de chlorure de sodium sec et finement pulvérisé ; on mélange et on abandonne le tout une seconde fois dans un endroit chauffé vers 30 ou 35 degrés pendant deux ou trois heures. On place ensuite le mortier dans un dessiccateur sur SO^4H^2 , jusqu'à ce que son contenu soit sec.

Le résidu est placé dans un petit extracteur, et on procède à une première extraction au moyen de la benzine, jusqu'à ce que le liquide extrait commence à se colorer et jusqu'à ce qu'une prise d'essai, traitée par le réactif de Wagner, n'indique plus aucune trace d'alcaloïdes dans le liquide extracteur. La benzine dissout la narcotine, la papavérine, la codéine et la thébaine. On chauffe le ballon de l'extracteur, et on fait une seconde extraction avec 200 cc. d'environ d'acétone, en prolongeant le traitement pour être bien certain d'enlever toute la morphine. La solution d'acétone est ensuite évaporée à sec à une température qui ne doit pas dépasser 45 degrés ; le résidu sec est traité par trituration avec de l'eau de chaux fraîchement préparée, et la solution ainsi obtenue est reçue, après filtration, dans un vase cylindrique jaugé à 100 cc. ; le filtre est ensuite lavé avec de l'eau de chaux ; le volume total de la solution et des eaux de lavage doit-être exactement égal à 100 cc. On agite pendant 1/2 heure le contenu du vase cylindrique, puis on filtre et on reçoit 50 cc. du filtrat dans un second vase cylindrique jaugé. Ce liquide est acidulé très légèrement avec une solution à 10 p. 100 d' HCl ; on y ajoute par petites portions, et en agitant continuellement, 25 cc. d'une solution d'iode N/10. On ajoute ensuite de l'eau pour compléter le volume de 100 cc., et on agite pendant 20 minutes, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité produit par l'iode soit parfaitement clair (celui-ci doit contenir un excès du réactif). Une portion aliquote de ce liquide (la moitié, par exemple) est filtrée, et on y détermine l'excès d'iode avec une solution titrée d'hyposulfite de soude. La

quantité d'iode absorbée par l'alcaloïde, multipliée par le facteur 0,0094793, donne la quantité de morphine contenue dans 5 gr. d'opium.

Les précautions les plus importantes sont les suivantes :

1° Il faut que le résidu d'opium soit parfaitement sec avant l'extraction.

2° Que l'acétone employée ne contienne aucun produit distillant avant 54 degrés ou après 58 degrés.

3° Qu'après l'addition de l'excès d'iode, le vase soit continuellement agité, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit parfaitement clair.

H. C.

Dosage de la nicotine dans le tabac. — Par M. C. C. KELLER. (*Berichte de Deutschen Pharm. Gesellschaft*, 1898, p. 145). — Jusqu'ici on a employé pour ce dosage le procédé de R. Kissling ou celui de G. Heut.

Pour simplifier ces procédés et pour arriver à doser la nicotine sur de faibles quantités de tabac, l'auteur indique la méthode suivante :

6 gr. de tabac finement divisés sont desséchés par un séjour de 12 à 24 heures dans l'exsiccateur à chaux-vive, puis placés dans un vase de bohème de 200 cc. avec 60 gr. d'éther, 60 gr. d'éther de pétrole, et 10 cc. de solution de potasse à 20 p. 100, et le mélange est fortement et continuellement agité. Après une demi-heure d'agitation, on laisse reposer 3 à 4 heures, puis on filtre 100 gr. du liquide surnageant à travers un petit filtre à plis. On recueille dans un bécher de 200 cc. Pendant cette opération, il faut éviter avec grand soin toute agitation du tabac déposé. Il ne passe dans la liqueur étherée aucune trace d'alcali. Celle-ci ne renferme, outre la nicotine totale, que les substances organiques du tabac qui passent dans l'éther pur, et l'ammoniaque.

Pour éliminer cette dernière, on fait passer dans le liquide un courant d'air assez fort pendant deux minutes, ce qui chasse complètement l'ammoniaque et provoque l'évaporation d'une dizaine de gr. d'éther, mais sans aucune perte de nicotine. On procède ensuite au titrage : on ajoute 10 cc. d'alcool, 1 goutte de solution d'éosine à 1 p. 100 et 10 cc. d'eau ; on bouche le vase et l'on agite fortement. La nicotine et l'éosine passent dans la couche aqueuse, qui se colore alors en rouge et se sépare par le repos. Puis on ajoute une quantité connue de liqueur décime d'HCl (par exemple 7 cc.) et on agite. Si la coloration rouge persiste, on ajoute à nouveau 1 cc. d'HCl N/10 et on agite, et ainsi jusqu'à décoloration. Après chaque affusion d'HCl, il faut avoir soin d'agiter fortement et assez longuement. Supposons que la coloration rouge persiste encore au huitième cc. et que la décoloration survienne au neuvième cc., la limite exacte est entre 8 et 9 cc. On ajoute 0 cc. 1 de liqueur ammoniacale N/10 et on agite,

et ainsi jusqu'à ce qu'une dernière affusion de 0 cc. 4 provoque une légère coloration rose, ce qui indique que le point de saturation est atteint. Le calcul est ensuite facile à effectuer : 4 cc. HCl N/10 correspond à 0,0162 de nicotine.

La nicotine étant précipitée quantitativement de la solution d'éther et d'éther de pétrole par l'acide tartrique à l'état de bitartrate, l'auteur a essayé de peser la nicotine par ce moyen. Mais le bitartrate entraîne avec lui une portion des substances résineuses dissoutes, ce qui rend la méthode inapplicable.

Il recommande, en outre, comme une excellente réaction, celle de l'acide phosphotungstique. Ce réactif donne, dans les solutions à 1 : 100.000, une opalescence encore sensible.

Les résultats obtenus sur quelques tabacs par l'auteur sont les suivants : En moyenne, les cigares indigènes (allemands) renferment 1.490 à 2.883 p. 100 de nicotine ; les cigares de la Havane 1.231 à 3.467 ; le tabac à fumer et les cigarettes 0.780 à 3.620 p. 100.

C. F.

Essai de la vaseline. — M. WOBBE (*Apotheker Zeit.*, 1898, p. 64). — La vaseline jaune fond à 38 degrés ; la vaseline blanche fond à 40-41 degrés et forme un liquide limpide, insipide et presque inodore, doué d'une faible fluorescence. La vaseline fondue, agitée avec un volume double d'eau chaude, ne doit communiquer aucune acidité à cette eau. 2 gr. de vaseline et 3 cc. de lessive de soude ($D = 1.34$), agités à chaud, puis filtrés, doivent donner une liqueur qui, acidifiée par HCl et refroidie, ne donne lieu à aucun précipité. Si l'on mêle parties égales de vaseline et de SO^4H^2 ($D = 1.5$, soit 60 p. 100 d'acide), le mélange ne doit éprouver, après agitation, aucun changement de couleur, même après un long temps.

C. F.

Analyse des matières fertilisantes et des fourrages. (méthodes adoptées par les laboratoires belges et les stations agricoles hollandaises) (*Bull. de l'Ass. des chim. belges*, avril 1898, p. 14). — *Azote nitrique.* — Pour la détermination de l'azote nitrique, on emploie la méthode Schlœsing-Grandeau, ou le procédé Ulsk.

Méthode Ulsk. — Cette méthode n'est pas applicable en présence des sels ammoniacaux.

Peser 10 gr. de substance, introduire avec de l'eau dans un ballon de 1/2 litre et compléter le volume.

Prélever 25 cc. de cette solution, les placer dans un ballon avec 5 gr. de fer réduit par l'hydrogène et 10 cc. de SO^4H^2 dilué (1 volume d'acide pour 2 volumes d'eau). Chauffer doucement, écarter la flamme pendant les dégagements gazeux. Distiller le tout avec 3 gr. de magnésie calcinée ; continuer comme pour le dosage de l'azote ammoniacal.

Potasse. — Peser 20 gr. ; faire bouillir avec de l'eau pendant une demi-heure, laisser refroidir, porter à 500 cc., mesurer 50 cc. du filtrat, ajouter du chlorure de baryum à chaud pour précipiter SO^4H^2 . Ajouter de l'hydrate de baryum en excès, refroidir, porter à 100 cc. Additionner 50 cc. du filtrat, à chaud, de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque, jusqu'à production d'un précipité, refroidir, porter à 100 cc., évaporer 50 cc. du filtrat, chasser les sels ammoniacaux, reprendre par l'eau et filtrer. Continuer comme habituellement.

Le multiplicateur du chloroplatinate, pour obtenir la potasse anhydre, est 0,194.

FOURRAGES. — Les tourteaux sont pulvérisés et doivent passer par un tamis à mailles de 1 millimètre.

Dosage de l'eau. — 5 gr. sont desséchés entre 100 et 105 degrés jusqu'à poids constant.

Dosage des cendres. — 5 gr. sont incinérés à une douce chaleur, dans un moufle ; les cendres doivent être blanches ou grisâtres. La proportion maximum des matières insolubles dans les acides minéraux est fixée à 2 p. 100.

Dosage de la matière albuminoïde brute. — 1 à 2 gr. sont traités par le procédé Kjeldahl, et l'azote, multiplié par 6,25, donne la matière albuminoïde brute.

Dosage de la matière albuminoïde pure. — 1 gr. est additionné de 100 cc. d'eau ; on porte à l'ébullition. On ajoute 2 à 3 cc. d'une solution saturée d'alun. On verse, avec une pipette, une quantité d'hydrate de cuivre correspondant à 0 gr. 4 d'oxyde de cuivre. On refroidit, on recueille le résidu sur un filtre, on lave à l'eau, puis à l'alcool ; on dose l'azote dans la substance et le filtre, suivant le procédé Kjeldahl ; sans dessiccation préalable.

Dosage de la matière grasse. — 3 à 5 gr. sont épuisés, dans un extracteur, par l'éther. La substance doit être préalablement séchée à 100 degrés ou dans le vide. La matière grasse est recueillie dans un ballon de 100 à 150 cc. ; on chasse l'éther ; on dessèche pendant 2 heures à 100 degrés et l'on pèse.

Si la substance renferme des matières solubles dans l'éther autres que la graisse, le produit de l'extraction est redissous dans l'éther ; on neutralise par de la soude étendue ; on évapore à siccité et on reprend par l'éther ; la solution est filtrée dans un ballon taré. On sèche pendant deux heures et on pèse.

Dosage de la cellulose brute. — 3 gr. sont additionnés de 200 cc. de SO^4H^2 à 1,25 p. 100 et on fait bouillir une demi-heure. Le niveau du liquide doit être maintenu constant. On laisse déposer et on décante. On répète cette opération 2 fois avec 200 cc. d'eau. On réunit les liquides dans un verre à pied ; après dépôt, ils sont siphonnés. Le résidu est réuni à la masse de la substance et on traite à nouveau, d'abord avec 200 cc. de lessive de soude à 1,25 p. 100, puis 2 fois avec 200 cc. d'eau. Les liquides décantés sont

réunis, agités, additionnés d'eau bouillante et siphonnés après dépôt ; la matière est réunie à celle contenue dans le verre ; on lave 2 ou 3 fois avec de l'eau bouillante ; on recueille sur un filtre taré. On lave à l'alcool chaud et à l'éther ; on sèche à 100 degrés et l'on pèse.

Préparation de quelques réactifs. — Nitro-molybdate ammonique. — 150 gr. de molybdate ammonique sont dissous dans 1 litre d'eau, on verse le tout dans 1 litre d' AzO^3H de densité 1,20.

Réactif Stutzer. — Dissoudre 100 gr. de sulfate de cuivre dans 5 litres d'eau, ajouter 2 gr. de glycérine, précipiter l'oxyde hydraté par une lessive de soude étendue, ajoutée jusqu'à alcalinité. Filtrer, délayer le précipité dans de l'eau contenant 5 gr. de glycérine par litre. On débarrasse le précipité de son excès d'alcali par filtrations, puis on le triture avec de l'eau glycérimée pour le transformer en bouillie pouvant être aspirée par une pipette. On conserve le réactif à l'obscurité dans des flacons bien bouchés.

10 cc. de bouillie cuivrique, évaporés et incinérés, fournissent la quantité d'oxyde de cuivre contenue dans le réactif.

Dosage des matières protéiques dans la crème. — M. E. F. LADD (*Journal of American chemical Soc.*, novembre 1898, p. 859). — L'auteur, dans un travail sur la fabrication du beurre, a eu l'occasion d'examiner la crème employée, et il signale la méthode qu'il a suivie pour y effectuer la séparation des diverses matières protéiques.

Caséine. — Environ 10 gr. de crème sont dilués dans 80 cc. d'eau et additionnés de 3 cc. d'une solution saturée d'alun ; le mélange est agité et laissé en repos pendant une dizaine de minutes ; après ce temps, on filtre et on lave avec de l'eau chaude et on détermine l'azote, dans le précipité, par la méthode Kjeldahl.

L'auteur avait employé, au début, l'acide acétique pour précipiter la caséine ; ce réactif donne de bons résultats avec les crèmes fraîches, mais, lorsque celles-ci sont devenues acides, les résultats ne sont plus concordants et, de plus, la filtration de la caséine est très difficile.

Albumine. — Le filtrat de l'opération précédente est chauffé à l'ébullition pendant quelques minutes ; on filtre et on lave le précipité formé avec de l'eau chaude, et on détermine, comme précédemment, l'azote dans celui-ci par la méthode de Kjeldahl.

D'autres méthodes de précipitation ont été également employées ; entre autres, le tannin, le chlorure de sodium, etc., mais celles-ci ont été reconnues inexactes, car la séparation de l'albumine d'avec les peptones ne s'opère pas bien.

Albumoses. — Le filtrat de l'opération précédente est évaporé à 50 ou 60 cc., puis saturé avec du sulfate de zinc. On laisse en re-

pos pendant dix à douze heures ; on filtre ; on lave le précipité formé et on détermine l'azote comme précédemment.

Peptones. — Le liquide, dont on a séparé les albumoses, est évaporé à un petit volume ; on élimine ainsi une partie du sulfate de zinc ; on ajoute une forte quantité d'alcool absolu ; on laisse en repos pendant 12 heures ; on filtre et on lave à l'alcool ; puis on détermine l'azote contenu dans le précipité.

Voici les résultats moyens obtenus en analysant, par ce procédé, un grand nombre d'échantillons de crèmes :

	N ^o 1 Crème fraîche.	N ^o 2 Crème acide.
Azote de la caséine . . .	0.237 p. 100	0.249 p. 100
— de l'albumine . . .	0.035 —	0.027 —
— des albumoses. . .	0.031 —	0.033 —
— des peptones . . .	0.023 —	0.032 —
Total . . .	0.326	0.344
Azote total dosé directement dans la crème	0.335 —	0.344 —
Perte	0.009 —	0.003 —
		H. C.

Nouveaux lubrifiants pour robinets de burettes.

— M. F. C. PHILIPPS (*Journal of American chem. Soc.*, 1898, p. 678). — L'auteur a expérimenté différentes substances comme lubrifiantes pour les robinets en verre ; le mélange qui lui a donné les meilleurs résultats est le suivant :

Caoutchouc pur	70 parties
Spermacéti	25 —
Vaseline	5 —

Le caoutchouc est fondu le premier ; puis on y incorpore les autres substances.

Une autre préparation, qui lui a donné également de bons résultats, est la suivante :

Caoutchouc pur	70 parties
Cire jaune d'abeilles	30 —

Ces deux lubrifiants, employés en couches très minces, sont transparents et évitent le collement du robinet de la burette lorsque l'on emploie des solutions assez concentrées d'alcali.

H. C.

Essai de l'essence d'aspic. — MM. SCHIMMEL et C^{ie} (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1898, p. 758). — Le procédé suivant permet de reconnaître la falsification de l'essence d'aspic par l'essence de térébenthine. On sait que les constantes sont très peu modifiées par cette falsification.

On prend 50 cc. de l'essence à essayer, qu'on distille très len-

tement (1 goutte par seconde) dans un ballon à fractionner. On recueille les 5 premiers cc., et on en prend la déviation polarimétrique.

Dans toutes les sortes d'essence d'aspic examinées par Schimmel, qui étaient de source certaine, les 5 premiers cc. distillés avaient un pouvoir rotatoire droit. Après addition d'une petite quantité d'essence de térébenthine, le pouvoir rotatoire passait invariablement à gauche.

Ce procédé permet de reconnaître également la présence anormale de toute autre essence déviant à gauche, notamment l'essence de citron et l'essence de romarin.

F. F.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse, par J. RIBAN, professeur chargé du cours d'analyse chimique, et maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. 1 volume de 304 pages, avec 96 figures dans le texte (Masson et Cie, éditeurs). Prix : 9 fr. — Dans ce volume, traitant de cette branche de l'analyse chimique qui acquiert chaque jour une si grande importance dans les laboratoires consacrés à la science pure ou aux essais industriels, l'auteur s'est proposé, non seulement d'initier le lecteur à l'analyse chimique par l'électrolyse, mais encore de lui servir de guide pratique dans ses applications journalières.

L'ouvrage, divisé en quatre parties, débute par les notions préliminaires de physique afférentes au sujet, absolument indispensables au chimiste qui veut aborder avec fruit l'étude et la pratique de l'analyse électrolytique. Ces notions, sous une forme élémentaire, sont mises à la portée de tous.

La deuxième partie comprend le dosage individuel des métaux par électrolyse ; la troisième, la séparation des métaux par le même moyen ; la quatrième partie, enfin, est un recueil d'exemples et de marches à suivre dans les analyses des produits industriels et des minerais.

Des tableaux numériques terminent l'ouvrage, qui résume l'état actuel de cette branche relativement nouvelle de l'analyse.

« On trouvera en quelques-unes de ces pages, dit l'auteur dans sa préface, à côté des méthodes exactes, quelques procédés controversés ou douteux. Dans l'état actuel d'une branche de la science encore en voie d'élaboration, on ne saurait les rejeter sans qu'ils aient été l'objet de nombreuses expériences de contrôle, car l'électrolyse est une des parties délicates de la chimie physique. Ses lois ou ses règles disparaissent souvent, masquées par des actions secondaires d'ordre chimique ; de telle sorte que la marche régulière de certaines électrolyses, alors fonction de nombreuses variables, est singulièrement troublée par la nature ou la complexité des électrolytes.

« Donner, à côté des méthodes exactes, un résumé des procédés contro-

versés ou douteux, nous paraît offrir l'avantage de laisser entrevoir au lecteur des points sur lesquels doivent porter ses efforts pour améliorer cette branche, relativement nouvelle et si importante, de l'analyse chimique. »

Ce livre, qui se recommande, en outre, par une grande clarté dans l'exposition, est le complément indispensable de tous les traités d'analyse chimique.

Manuel opératoire de chimie organique par J. DUPONT et P. FREUNDLER, avec une préface de M. Charles Friedel, membre de l'Institut. — Un volume in-8° de 315 pages, avec 40 figures (Hachette et C^{ie} éditeurs, 79, Boul. St-Germain). Prix du volume cartonné : 10 fr. — Pour présenter ce volume à nos lecteurs, nous ne pouvons mieux faire que de reproduire ici la préface de M. Friedel, « Nous ne manquons pas en France, dit-il, de bons livres de manipulations, faits pour indiquer aux jeunes gens qui étudient la chimie la manière d'exécuter les diverses opérations de la chimie minérale et quelques-unes de la chimie organique. Ce qui n'existait pas jusqu'ici, et le manuel que j'ai l'honneur de présenter au public vient heureusement combler cette lacune, c'est un livre qui renseigne, soit les commençants, soit les chimistes déjà avancés et qui ont néanmoins toujours besoin d'indications précises, sur les diverses préparations organiques, sur la manière d'exécuter celles-ci.

Pour qu'un pareil ouvrage rende les services qu'on est en droit d'en attendre, il faut que les détails les plus minutieux soient indiqués. C'est ce qu'ont compris MM. Dupont et Freundler.

L'un et l'autre étaient parfaitement préparés pour la rédaction d'un pareil ouvrage. Ayant, depuis longtemps, l'habitude du laboratoire et particulièrement des opérations de la chimie organique, ils ont encore pris à tâche de répéter, avant de les rédiger, la plupart des préparations qu'ils décrivent. Les figures qui accompagnent ces descriptions ne sont pas, comme il arrive le plus souvent, des figures schématiques grossièrement dessinées par les auteurs, perfectionnées et quelquefois altérées par les dessinateurs. Ce sont des reproductions photographiques d'appareils réellement montés et ayant servi aux préparations.

On peut donc suivre les auteurs avec une entière confiance, et, en le faisant, on s'épargnera des recherches souvent longues dans les mémoires originaux, où, d'ailleurs, on ne trouve pas toujours les indications des procédés les plus avantageux et de certains tours de main.

MM. Dupont et Freundler se sont attachés à décrire surtout des préparations types, qui représentent, non seulement un cas particulier, mais en même temps un certain nombre d'autres analogues.

Ils ont fait précéder ces descriptions d'un chapitre renfermant des indications sur les *Méthodes générales de purification et de séparation des composés organiques*, et d'un autre chapitre dans lequel sont donnés avec détails les procédés employés dans les laboratoires de chimie pour la *Détermination des constantes physiques*. Ces procédés sont, comme on sait, d'un usage journalier pour reconnaître l'identité et la pureté des corps.

Les deux chapitres suivants concernent les procédés de l'*Analyse élémentaire* et les *Règles pour établir la formule d'un composé organique*.

Un ouvrage ainsi conçu, et exécuté avec soin, rendra le plus grand ser-

vice dans tous les laboratoires où l'on s'occupe de chimie organique. Il remplace avec avantage les cahiers de préparations, que l'on commence dans tout laboratoire, mais qu'on complète difficilement et qui ont la fâcheuse habitude de disparaître quand ils commenceraient à pouvoir servir couramment.

Ici, ce travail de collection et de contrôle est tout fait, et bien fait. Ajoutons que ce livre est très soigneusement édité ».

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Deux membres du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, MM. Héloüis, de Colombes (Seine), et M. Pellet, de Paris, viennent d'être promus *Officiers de l'Instruction publique*. Nous leur adressons nos sincères félicitations.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 28 septembre au 10 novembre 1898 (1).

- 282.087. — 12 octobre 1898. — **Merck**. — Procédé de fabrication de la pipéridine ou de la dihydroquinoline.
- 282.376. — 24 octobre 1898. — **Blachier et Fargeon**. — Glycérosulfures phosphorescents.
- 282.722. — 4 novembre 1898. — **Tindal**. — Appareil pour la production de l'ozone.
- 282.757. — 5 novembre 1898. — **Strebel**. — Procédé de préparation de l'ionone au moyen du citral et de l'acétone en utilisant le cyclo-citral comme produit intermédiaire.
- 282.879. — 9 novembre 1898. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline**. — Procédé pour la fabrication d'éthers phénoliques basiques.
- 282.892. — 10 novembre 1898. — **Dubosc et Bertin**. — Appareil hydro-oxygénéur.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDE D'EMPLOI UN JEUNE CHIMISTE, âgé de 30 ans, professeur de chimie à l'Association polytechnique, très au courant des analyses chimiques, demande un emploi, de préférence dans l'industrie des engrais. — *S'adresser au Bureau du journal.*

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du soufre dans les produits sidérurgiques.

Par MM. AD. CARNOT et E. GOUTAL.

Les résultats que nous allons exposer ont été obtenus en cherchant à comparer la méthode d'évaluation du soufre que nous avons proposée en 1897 (*Annales de chimie analyt.*, T. II, p. 30) avec quelques autres assez souvent employées.

Rappelons que l'attaque se fait, comme pour le dosage du carbone, par la solution chaude de chlorure cupro-potassique, très faiblement acidifiée, constamment agitée et préservée de l'oxydation par un courant lent d'acide carbonique, et en présence d'une feuille de platine. Le soufre, resté tout entier dans le résidu insoluble, est oxydé par l'acide chlorhydrique bromé et précipité à l'état de sulfate de baryum.

Nous donnons les chiffres obtenus, en partant de différentes variétés de fontes et d'aciers, par l'emploi de quatre méthodes : 1^o l'attaque directe par l'eau régale, suivie de la précipitation par le chlorure de baryum, déjà reconnue défectueuse par plusieurs chimistes, comme occasionnant une perte sensible en soufre, entraîné avec les produits gazeux dégagés pendant l'attaque ; 2^o l'oxydation directe par l'acide azotique, en présence de brome et de chlorate de potassium, suivant la méthode d'Arnold, modifiée par Campredon ; 3^o l'attaque par l'acide chlorhydrique, le passage du gaz avec l'acide carbonique et l'hydrogène dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, le barbotage dans une solution d'acétate de zinc et le dosage du sulfure formé au moyen de solutions titrées d'iode et d'hyposulfite de sodium (procédé Rollet-Campredon) ; 4^o le traitement par le chlorure double de cuivre et de potassium, avec oxydation ultérieure du résidu sulfuré et dosage de l'acide sulfurique, comme nous venons de l'indiquer.

	eau régale	procédé Arnold	procédé Campredon	CuCl ₂ KCl
Fonte grise.....	0,115	0,126	0,126	0,129
Fonte blanche.....	0,220	0,231	0,230	0,232
Fonte manganésée.....	»	0,032	0,034	0,034
Fonte très phosphoreuse.....	0,024	0,029	0,030	0,030
Fonte avec 1,60 p. 100 de cuivre..	0,134	0,142	0,146	0,147
Acier avec 1,42 p. 100 de cuivre..	»	0,021	0,032	0,024
Acier Martin.....	0,055	0,062	0,064	0,065
Acier avec 4,65 p. 100 de nickel....	0,016	0,025	0,024	0,027
Acier avec 4,80 p. 100 de chrome..	0,081	0,092	0,089	0,094
Acier avec 5,60 p. 100 de tungstène..	»	0,011	0,012	0,014

Nous avons pu nous assurer, au cours de ce travail, que le nickel, le chrome, le tungstène, et même le cuivre en petite quantité, ne nuisent pas sensiblement à l'exactitude du dosage du soufre par la méthode Rollet-Campredon. Le sulfure de cuivre, insoluble dans le mélange d'acides sulfurique et chlorhydrique étendus, s'attaque bien lorsqu'il s'y trouve en présence d'un très grand excès de fer métallique.

On peut se demander s'il n'y aurait pas intérêt à employer, avec le chlorure double, plus ou moins d'acide que nous n'en avons indiqué (4 ou 5 gouttes par gramme de métal).

Les essais faits sur un acier Martin nous ont montré qu'une quantité croissante d'acide donne lieu à une perte croissante de soufre, sans doute par dégagement de produits organiques sulfurés. Nous avons trouvé :

Avec 4 à 5 gouttes d'acide.....	0,064 p. 100 de soufre.
Avec 1 centimètre cube d'acide.....	0,063
Avec 5 — — — — —	0,059
Avec 15 — — — — —	0,057

D'autre part, l'emploi d'une solution tout à fait neutre n'est pas à conseiller, parce qu'il y aurait attaque lente et dépôt à peu près inévitable d'hydrate ferrique, qui rendrait le dosage final moins commode.

Au lieu de faire l'oxydation du résidu sulfuré par voie humide, on pourrait l'opérer par voie sèche, soit en fondant du nitre, soit en brûlant par un courant d'oxygène ou d'air pur traversant ensuite une colonne de soude, comme l'ont fait Berthetot et André pour la recherche du soufre et du phosphore dans les terres végétales. Mais il ne nous est pas arrivé, jusqu'ici, de trouver, dans les fontes ou les aciers, de composés sulfurés organiques résistant à l'action de l'acide chlorhydrique et du brome.

Dosage de la glycérine dans les liquides fermentés.

PAR M. J. LABORDE.

Sous-directeur de la Station agronomique de Bordeaux.

(Suite et fin) (1)

IV. — La même méthode d'extraction est encore applicable, avec une légère modification, lorsque la proportion de sucre qui reste dans le liquide fermenté est comprise entre 5 et 20 gr. par litre au plus.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 76.

Lorsqu'on a poussé la concentration suffisamment loin, tout en évitant la caramélisation du sucre, on ajoute 2 gr. de chaux éteinte, humectée avec un peu d'alcool, pour en faire une pâte consistante, que l'on mélange intinément avec le résidu du matras par l'agitation du plomb. La pâte que l'on obtient alors est durcie, si c'est nécessaire, par l'addition d'un peu de chaux en poudre, puis épuisée, comme précédemment, par le mélange éthéro-alcoolique. Le liquide filtré ne contient pas traces de sucre, et les résultats sont aussi exacts que s'il n'y en avait pas eu dans le vin essayé. C'est ce que montrent les chiffres suivants, obtenus en ajoutant à 50 cc. d'un vin des quantités croissantes de mout de raisin correspondant à 10, 15, 20 gr. de sucre par litre de vin :

Vin blanc	Glycérine par litre
Sans sucre.	7 gr. 75
Avec 10 gr. de sucre par litre	7 80
— 15 —	7 80
— 20 —	7 65

La présence du sucre ne peut donc être une cause d'erreur, si l'on opère comme il a été dit.

V. — Dans le troisième cas, on a à doser la glycérine en présence de quantités considérables de sucre : 50, 100, 200 gr. par litre, et même davantage, comme il arrive pour certains vins de liqueur. Dans ce cas, entrent aussi les bières diverses, qui contiennent ordinairement des quantités importantes d'hydrates de carbone plus ou moins infermentescibles. Dans ces conditions spéciales, l'extraction de la glycérine est plus difficile ; on obtient néanmoins de bons résultats en opérant de la manière suivante : On prend un volume de liquide tel que la quantité de sucre qu'il contient ne dépasse pas 5 à 6 gr., et l'on concentre, en présence de grains de plomb, jusqu'à consistance sirupeuse, soit environ 50 p. 100 de sucre.

Après refroidissement, on ajoute de la chaux, en quantité au plus égale au poids du sucre, délayée dans 10 ou 20 cc. d'alcool à 50°, afin d'obtenir une pâte assez liquide, que l'on rend parfaitement homogène par l'agitation du plomb. La masse s'échauffe, par suite de la combinaison de la chaux et du sucre ; elle épaisit, mais ne doit pas faire prise complètement.

On délaie ensuite cette pâte avec de l'alcool à 80°, incorporé par petites quantités au début ; il se produit, à ce moment, un coagulum de sucrate de chaux, qu'il faut délayer avec soin en agitant le plomb. Quand on a ajouté 100 à 200 cc. d'alcool, suivant

la quantité de matière à épuiser, on porte le ballon au bain-marie bouillant, et on l'y maintient en agitant souvent, jusqu'à ce que le liquide alcoolique ait atteint la température de 75 degrés environ ; le précipité prend alors une teinte jaune clair ; on laisse un peu refroidir et l'on filtre.

Si l'on voulait extraire toute la glycérine de l'essai, il faudrait procéder à des lavages très longs du précipité de sucrate de chaux ; aussi, pour éviter ces longueurs, on peut se contenter de recueillir les $\frac{4}{5}$ du volume réel du liquide contenant le sucrate de chaux en suspension. Il est toujours possible de connaître ce volume réel, connaissant le volume de l'alcool employé pour délayer la pâte calcaire et le volume du liquide sirupeux provenant de la concentration du vin, déduction faite de l'augmentation de volume due au sucre. Le liquide recueilli par filtration renferme les $\frac{4}{5}$ de la glycérine contenue dans l'essai, avec un peu de sucre, qu'il faut éliminer avant l'attaque par l'acide sulfurique. Pour cela, on acidifie avec 0 gr. 5 d'acide tartrique, et l'on distille l'alcool jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que quelques centimètres cubes ; le résidu est traité ensuite comme s'il provenait de la concentration d'un vin pauvre en sucre, c'est-à-dire qu'on ajoute de la chaux et qu'on épuise par le mélange éthéro-alcoolique.

Des expériences de contrôle où l'on a pris des vins non sucrés, dans lesquels le dosage de la glycérine a été fait deux fois : 1^o sans sucre, 2^o avec des quantités importantes de sucre de raisin ajoutées dans l'essai, ont donné les résultats suivants :

	Sucre ajouté par litre	Glycérine trouvée par litre		Différences
		Avant l'addition de sucre	Après l'addition de sucre	
Vin n ^o 1	400 gr.	43 gr. 25	43 gr. 13	0 gr. 08
— n ^o 2	200 —	44 — 28	44 — 65	0 — 37
— n ^o 3	200 —	7 — 65	7 — 65	0 — 00

Les résultats sont donc satisfaisants, même dans ces conditions extrêmes, et la méthode est susceptible d'être appliquée à beaucoup de liquides intéressants. C'est cette méthode qui m'a permis d'étudier les vins blancs très liquoreux du pays de Sauternes dans un travail publié en 1897 (1).

On vient de voir que l'on peut toujours, en définitive, séparer complètement la glycérine du sucre par le mélange éthéro-alcoo-

(1) *De la glycérine dans les vins provenant de raisins atteints de pourriture noble.* — Revue de Viticulture, 1897.

lique; mais, que le liquide analysé soit sucré ou non sucré, la solution de glycérine contient quelquefois des traces d'autres matières organiques dont la présence est accusée par une légère coloration qui se développe dans cette solution lorsqu'on la concentre.

J'ai cherché à déterminer l'importance de cette cause d'erreur en distillant, par un courant de vapeur d'eau, dans un appareil métallique, la glycérine extraite d'un vin par le mélange éthéro-alcoolique, et je l'ai trouvée négligeable. S'il arrivait pourtant, dans certains cas, que la solution de glycérine fût fortement colorée au moment de l'attaque par l'acide sulfurique, on n'aurait qu'à la traiter par 1 gr. de noir animal pur, lequel, après un lavage suffisant à l'eau chaude, ne retient pas la glycérine, ainsi que je l'ai vérifié.

VI. — Dans mon premier mémoire, j'ai consigné les résultats obtenus en appliquant cette méthode nouvelle de dosage de la glycérine à un assez grand nombre d'échantillons de nature et de provenance diverses, dans le but de déterminer, avec plus de certitude qu'on ne l'avait fait jusqu'alors, le rapport alcool-glycérine dans les vins naturels.

Il ressort des chiffres relatifs aux vins complètement fermentés que ce rapport est très variable (la moyenne est de 12 environ) et qu'il pourrait servir difficilement à caractériser un vin naturel, car les limites de ses variations peuvent aller de 10 à 16, dépassant ainsi de beaucoup le chiffre 14, indiqué par M. Gautier comme un minimum.

Pour les vins blancs encore sucrés, le rapport descend souvent bien au-dessous de 10, surtout s'ils proviennent de raisins atteints de *pourriture noble*, tandis que, dans les bières non alcoolisées, il est assez constant et oscille aux environs de 16.

Les causes de ces variations du rapport alcool-glycérine, dans les vins et les liquides fermentés en général, sont encore mal connues, et, à côté des causes physiologiques, qui sont très intéressantes, il y a des causes physiques. On connaît un peu quelques-unes seulement des premières, telles que l'influence de la variété de levure qui détermine la fermentation alcoolique et celle des conditions physiques et chimiques du milieu fermentescible; j'ai signalé encore l'influence des maladies du vin et le rôle du *Botrytis cinerea* comme producteur de glycérine aux dépens du sucre de raisin, quand il vit en parasite sur la grappe et détermine la *pourriture noble* ou la *pourriture grise*; j'espère prochainement pouvoir en signaler d'autres dans un travail d'ensemble sur cette question.

Quant aux causes physiques, on peut surtout signaler l'influence de la conservation du vin en fûts; on sait, en effet, que, pendant cette conservation, il se produit, à travers les parois des tonneaux, une évaporation due à la porosité du bois, qui peut être évaluée, en moyenne, à près de 10 p. 100 par an, soit 25 p. 100 au bout des deux ans et demi qui précèdent la mise en bouteilles. C'est donc une perte considérable, qui entraîne une concentration correspondante de toutes les matières extractives du vin, et, en particulier, de la glycérine. Par suite, le rapport alcool-glycérine baisse, et même dans une proportion plus grande que celle de l'évaporation, car la richesse alcoolique du vin diminue constamment à partir du moment de sa sortie de la cuve jusqu'à celui de sa mise en bouteilles.

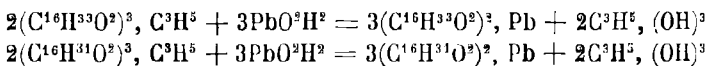
Dosage de l'eau dans les couleurs broyées à l'huile et spécialement dans la céruse,

PAR M. H. FORESTIER.

Le dosage de l'eau, toujours délicat, dans toute substance broyée avec de l'huile, l'est plus particulièrement pour la céruse.

En effet, la céruse n'est pas un corps neutre vis-à-vis de l'huile. L'hydrate de plomb qu'elle contient peut se combiner lentement avec les acides oléique et palmitique de l'huile pour former des savons de plomb.

On ne peut se contenter de doser l'humidité, dans une céruse broyée à l'huile, par perte de poids après un séjour plus ou moins long de la substance dans l'étuve à 100-110 degrés. A cette température, en effet, l'eau que peut contenir ce produit s'évapore; mais, en même temps, il y a fixation de l'oxygène de l'air par l'huile, qui est très siccatrice, et mise en liberté de glycérine, suivant les deux réactions suivantes :



Il y a, d'une part, une cause d'augmentation de poids et, d'autre part, deux causes de perte de poids, sans tenir compte de la volatilisation de l'huile elle-même, qui, à 100 degrés, a certainement une tension de vapeurs notable.

Si l'on sèche une céruse dans une étuve maintenue à 105 degrés environ, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids, on constate qu'il faut la maintenir à cette température pendant 8, 10 et quelquefois 15 jours, et on trouve alors des pertes de poids qui correspondent à une teneur en eau exagérée pour tout produit véritablement marchand. On constate, pendant cette dessicca-

tion, que les pertes de poids subies par la cêruse passent par un minimum vers le quatrième jour. Ce fait seul suffit à démontrer que la diminution de poids ne provient pas d'une simple évaporation d'eau. Il faut donc rejeter la dessiccation simple dans une étuve chauffée à 100-110 degrés.

Je propose de dessécher la cêruse à 105 degrés, dans un courant d'hydrogène. Au bout de 10 à 12 heures, la cêruse séchée par ce procédé ne varie plus de poids, mais on peut, sans inconvénient, faire durer l'opération 24 heures, lorsque cela est plus commode.

Il est évident que, de toutes les causes d'erreurs, une seule est supprimée : l'oxydation de l'huile. Les autres deviennent négligeables, à cause de la durée relativement courte de la dessiccation et de la lenteur de la saponification. Dans le cas de couleurs ne décomposant pas l'huile, ces causes d'erreurs disparaissent complètement.

L'appareil que j'emploie comprend : un bain d'huile pour le chauffage à 105 degrés, une série d'appareils identiques entre eux, contenant les échantillons de cêruse et plongés dans ce bain d'huile, et enfin un appareil accessoire destiné à fournir un courant d'hydrogène. Comme bain d'huile, il est commode de se servir d'un petit bac en cuivre, peu large, long et assez profond.

Le chauffage est fourni par un bec Bunsen à flamme écrasée, et la température (105 degrés) est maintenue constante au moyen d'un régulateur de Chancel.

L'appareil où l'on place la cêruse a l'aspect d'un flacon laveur ; il est composé d'un large tube (A), fermé en bas et portant en haut un rodage à l'émeri qui permet une fermeture hermétique. Le bouchon (B) est une petite cloche en verre soufflé, qui est munie de deux tubes, l'un (m) pour l'arrivée du gaz, plongeant jusqu'au fond de l'appareil, et l'autre (n) pour la sortie, simplement soudé comme l'indique la figure 1. Dans l'intérieur de l'appareil, se place un manchon de verre (C), entrant à frottement doux dans le tube (A). C'est ce manchon qui est destiné à servir de support pour la cêruse à analyser.

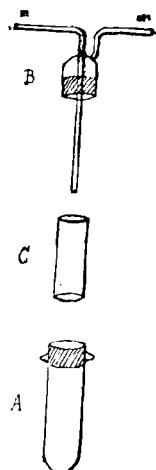


Fig. 1.

On place, dans le bain d'huile, une série d'appareils identiques à celui-ci, et on les relie au moyen de tubes desséchants. Ce sont ici des tubes en U à ponce sulfurique, que l'on place en dehors et de chaque côté du bain d'huile. L'ensem-

ble des appareils et des tubes forme un chemin en zig-zag comme l'indique la figure 2.

On suspend chaque pièce de cet ensemble, au moyen de fils métalliques, à des tiges horizontales placées au-dessus du bain d'huile.

Voici comment on opère : on commence par sécher, numéroter et tarer autant de manchons de verre qu'on a d'échantillons à examiner ; on étale ensuite, au moyen d'une baguette de verre, une couche mince et uniforme de céruse à l'intérieur de chacun d'eux, de façon à mettre ainsi de 3 à 5 grammes de céruse dans chaque appareil ; on pèse à nouveau, ce qui donne à la fois le poids de substance employée et le poids avant dessiccation.

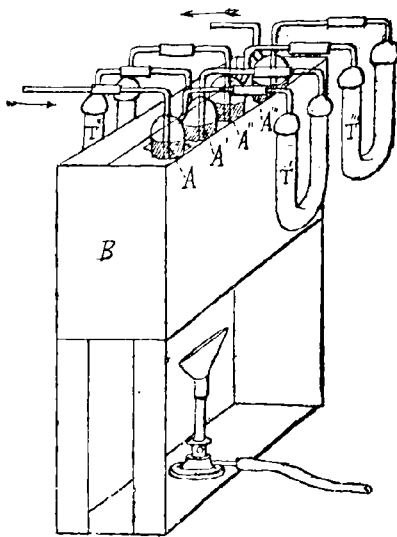


Fig. 2.

B, Bain d'huile.

A, A', A'', A''', Tubes contenant la peinture.

T, T', T'', Tubes à ponce sulfurique.

On met en place chaque manchon, et on ferme les appareils, en ayant soin de ne pas toucher la céruse avec le tube plongeant que porte chaque bouchon ; on place les tubes dans le bain d'huile amené d'avance à la température de 105 degrés ; on les dispose alternativement dans un sens et dans l'autre, en mettant, après chacun d'eux, un tube à ponce sulfurique, et on fait passer le courant d'hydrogène.

L'opération terminée, on pèse de nouveau, et on a ainsi la perte de poids subie par la céruse pendant sa dessiccation.

Il convient de renouveler souvent la ponce sulfurique, qui se charbonne rapidement en décomposant les matières organiques volatiles ; elle ne peut servir qu'à deux ou trois opérations au plus.

Parmi tous les tours de mains accessoires qui peuvent faciliter l'exécution de ce dosage, il en est un que je tiens à indiquer : pour fermer les appareils d'une façon hermétique, j'ai fait faire, sur chacun des gros tubes, deux petits épaulements, et je maintiens le bouchon de verre au moyen d'une ficelle qui passe sous chacun d'eux et qui vient se croiser entre le tube d'arrivée et le

tube de sortie du gaz. On ne peut employer de bouchons ni en caoutchouc, ni en liège, car les premiers s'attaquent et sulfurent la cêruse et les seconds ne tardent pas à se graisser et à perdre leur adhérence sur le verre.

On peut produire le courant d'hydrogène au moyen d'un appareil quelconque, mais je me permets de recommander le suivant, qui est capable de fournir un dégagement continu et régulier d'hydrogène pendant plusieurs jours.

C'est un appareil à hydrogène classique, dans lequel l'acide sulfurique entre d'une façon continue, tandis que le sulfate de zinc formé s'écoule également d'une façon continue. Le flacon dans lequel a lieu l'attaque porte une tubulure inférieure, où l'on fixe, au moyen d'un bouchon en caoutchouc, un tube recourbé en col de cygne. C'est par là que s'écoulent l'acide non saturé et le

sulfate de zinc. La figure 3 montre la disposition complète de l'appareil.

En A se trouve un flacon de Mariotte, muni d'un robinet en verre, dont l'extrémité est étirée. Dans ce flacon, on met 8 à 10 litres d'acide sulfurique étendu de 10 fois son volume d'eau. (Il importe de bien filtrer l'acide pour que le robinet étiré ne se bouche pas). En B, un appareil à hydrogène de deux litres, modifié comme je l'ai indiqué et rempli de zinc en lamelles.

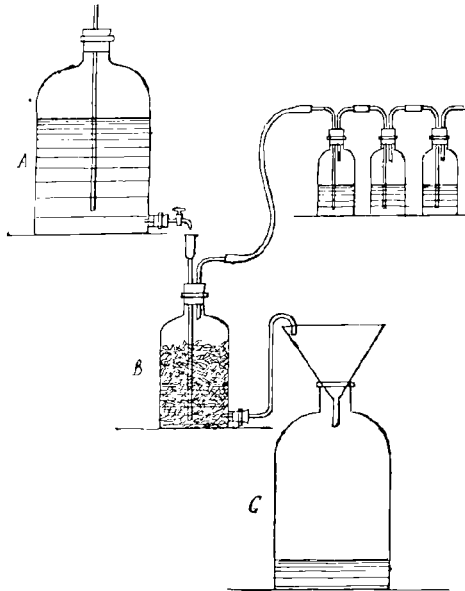


Fig. 3.

A, Flacon de Mariotte contenant l'acide.

B, Appareil à hydrogène.

C, Flacon récepteur de l'eau d'écoulement.

Enfin, en C, un flacon destiné à recevoir le liquide qui s'écoule. Au début, on remplit à moitié le flacon B avec de l'eau, puis on laisse couler goutte à goutte l'eau acidulée contenue en A. En inclinant plus ou moins le col de cygne, on peut faire varier la pression de l'hydrogène, de manière qu'il puisse vaincre la résistance des appareils qu'il doit traverser. En faisant varier le

débit du flacon de Mariotte, on règle la vitesse du dégagement d'hydrogène. Enfin, en employant un flacon A de taille convenable, on peut obtenir un courant de gaz continu pendant aussi longtemps qu'on pourra le désirer, en comptant qu'il faut environ 3 litres d'eau acidulée pour 24 heures de fonctionnement.

On doit, naturellement, purifier le gaz par des passages successifs dans l'acétate de plomb, la potasse, l'acide sulfurique, etc...

Ce dispositif peut s'appliquer à la production de l'acide carbonique et même de l'hydrogène sulfuré, en faisant subir à l'appareil quelques petites modifications pour empêcher toute mauvaise odeur.

Étude sur la composition et la densité des céruses

Par M. EM. LENOBLE.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de déterminer la composition de plusieurs espèces de céruses commerciales et de rechercher l'influence du mode de fabrication sur cette composition. Nous avons également déterminé la densité de ces céruses et essayé de montrer la relation qui existe entre la densité et la composition.

Nos essais ont porté sur trois types commerciaux, que nous désignerons par les lettres L, O et P.

La céruse L est de qualité supérieure, puisqu'elle fait prime sur tous les marchés. C'est une céruse hollandaise, obtenue par le procédé ordinaire. Les écailles, très dures, sont soumises à *une trituration prolongée avec un grand excès d'eau*, et la poudre obtenue est desséchée ou mélangée avec de l'huile siccative.

La céruse O est produite suivant la méthode française de Thénard; c'est donc une céruse précipitée.

Enfin, la céruse P est une céruse hollandaise. Le fabricant s'est efforcé d'augmenter la dose de l'acide carbonique réagissant. A la sortie des couches, les écailles subissent un *travail mécanique très faible*, juste suffisant pour amener la céruse à l'état de poudre.

L'analyse a été faite par les méthodes suivantes :

A) DOSAGE DE L'HUMIDITÉ. — Chaque échantillon a été placé dans une étuve à eau bouillante, jusqu'à poids constant. La perte a été déterminée par différence; elle peut être considérée comme représentant l'eau hygroscopique.

Nous avons choisi, de préférence, cette température de 100 degrés, afin d'éviter la dissociation de l'hydrate de plomb, qui commence un peu au delà.

En outre, nous avons vérifié qu'à cette température les céruses ne perdent pas d'acide carbonique.

B) DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE. — Nous nous sommes servi du procédé *par différence*.

Après avoir essayé plusieurs acides pour la décomposition de la céruse, nous nous sommes arrêté à l'acide nitrique, parce qu'il nous a fourni les meilleurs résultats. L'acide sulfurique, particulièrement, présente l'inconvénient de donner du sulfate de plomb insoluble, qui recouvre la céruse et la soustrait à l'action de l'acide.

Pour chaque essai, nous avons opéré sur un peu plus d'un gramme de matière. La réaction, commencée à froid, se terminait à chaud. Le liquide était porté à l'ébullition, pendant quelques instants, afin de chasser l'acide carbonique dissous, puis nous produisons quelques aspirations, pour éliminer l'acide contenu dans l'appareil, et nous laissons refroidir.

Ce dosage est très délicat, car un écart d'un milligramme, dans une détermination, amène une différence de 1/10 p. 100 dans le dosage.

C). DOSAGE DE L'OXYDE DE PLOMB. — Nous avons essayé un certain nombre de méthodes, tant volumétriques que pondérales; finalement, nous nous sommes arrêté au procédé très simple de la calcination. Dans le cas particulier qui nous intéressait, ce mode de dosage devait fournir des résultats exacts, parce que les produits sur lesquels nous opérions étaient très purs. En effet, ces céruses ne contenaient aucun métal autre que le plomb; elles étaient intégralement solubles dans l'acide azotique et dans l'acide acétique. Seules, les poudres commerciales laissent un très faible résidu, constitué par des traces de sable et quelques parcelles de minium; le poids de ce résidu n'a jamais dépassé 0,05 p. 100.

Ces essais ont été réalisés à l'aide de creusets en porcelaine, dans lesquels on plaçait *un peu moins d'un gramme* de céruse. Cet échantillon servait d'abord au dosage de l'eau hygroscopique, puis on le calcinait doucement, dans le creuset fermé, jusqu'à fusion tranquille. On laissait ensuite refroidir à l'abri de l'humidité, et on pesait.

Nous avons employé, dans ce dosage, un peu moins d'un gramme de céruse, pour deux raisons;

1° Parce que la calcination était plus facile à conduire en opérant sur une petite masse de substance; en effet, dans ces conditions, on évite beaucoup mieux les pertes, notamment celles qui peuvent résulter de la projection de la matière par suite du dégagement de l'acide carbonique.

2° Afin d'éviter les corrections dues à la poussée de l'air. Quand la masse de substance sur laquelle on opère devient considérable, il y a lieu de tenir compte de la poussée de l'air exercée sur la substance, et sur les poids de laiton servant pour la pesée.

Si l'on désire que l'erreur commise en négligeant la poussée de l'air n'atteigne pas un demi-milligramme, il faut ne pas employer plus d'un gramme de matière pour une substance comme la céruse, dont la densité apparente n'excède guère 2, surtout après tamisage (1).

D) RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE ACÉTIQUE. — Les céruses qui contiennent de l'acide acétique dégagent cet acide quand on les traite par un acide soluble fixe. Pour le dosage, les auteurs conseillent l'emploi du même procédé, accompagné et suivi de la distillation,

Après de nombreux essais faits avec des acides différents, nous n'avons obtenu aucun résultat satisfaisant, même en employant l'acide phosphorique.

Nous employons, pour cette opération, l'acide tartrique, en opérant de la manière suivante : l'appareil se compose d'un ballon de 200 cc. environ, portant un bouchon traversé par un tube étiré à la partie inférieure et portant, près du bouchon, un orifice de quelques millimètres carrés de section. Ce tube communique avec un réfrigérant de Liebig. Le ballon peut être chauffé à l'aide d'un bain de sable.

On introduit dans le ballon 1 gr. de céruse, 3 gr. d'acide tartrique pulvérisé et 10 cc. d'eau distillée.

On bouche immédiatement, et on chauffe doucement, pour distiller et recueillir 8 cc. de liquide. Cela fait, on cesse de chauffer ; on enlève le bain de sable et on laisse refroidir le ballon. On y introduit ensuite, en lavant les parois, 10 cc. d'eau et on distille comme précédemment, de manière à recueillir 10 cc. de liquide. On cesse de chauffer et on recommence une troisième fois l'opération. Finalement, on enlève le ballon ; on lave, à deux reprises différentes, le réfrigérant avec une petite quantité d'eau distillée, qu'on réunit aux 28 cc. de distillat obtenu.

La liqueur totale est chauffée jusqu'à l'ébullition et agitée, pour chasser l'acide carbonique qui aurait pu se dissoudre, puis elle est additionnée d'une goutte de phtaléine du phénol et titrée avec une solution centi-normale de baryte.

(1) Voir Correction de la poussée de l'air sur les poids marqués et les prises d'essais, par E. Lenoble. — *Bulletin de la Société chimique du Nord*. 1897, p. 264.

Nous nous sommes assuré, par une expérience faite à blanc, que, dans ces conditions, l'acide tartrique n'est pas entraîné par la vapeur d'eau et qu'il ne fournit au distillatum aucun principe acide.

Tous nos échantillons de céruse ont été essayés par cette méthode. Seule, la céruse O contenait de l'acide acétique.

E) DÉTERMINATION DE L'EAU COMBINÉE. — L'évaluation de l'eau combinée ne peut se faire que par le calcul. Nous pouvons, pour cela, employer deux moyens différents, ce qui permet un contrôle complet de toutes les opérations.

1° Connaissant l'acide carbonique et l'oxyde de plomb total, nous pouvons calculer, d'abord, la quantité d'oxyde de plomb nécessaire pour saturer l'acide carbonique, puis le poids d'eau exigée pour transformer le reste de l'oxyde de plomb en hydrate de plomb.

2° Nous pouvons aussi obtenir l'eau combinée en déduisant le poids de l'acide carbonique du poids des matières volatiles (de 100° au rouge) obtenu par l'expérience.

F) DENSITÉ. — Nous ne croyons pas que la densité exacte des céruses ait encore été déterminée. Nous l'avons effectuée par la méthode nouvelle décrite précédemment (4).

Il fallait, tout d'abord, faire choix d'un véhicule liquide. Des essais préliminaires, effectués avec diverses substances, nous ont montré que c'était dans la benzine et le toluène que la céruse était le moins soluble. On choisira donc l'un de ces deux hydrocarbures.

Une autre difficulté se présentait : quand les opérations s'effectuent à basse température, à 0 degré par exemple, le flacon enlevé de la glace est placé dans la cage de la balance ; il reprend la température ambiante et le liquide qu'il contient se dilate. Cette dilatation détermine un léger soulèvement du bouchon, qui permet au liquide de s'évaporer.

Afin d'éviter cette nouvelle cause d'erreur, nous avons :

1° Fait choix du toluène, de préférence à la benzine, parce qu'il est moins volatil :

2° Opéré à une température supérieure à la température de la cage de la balance, afin d'obtenir une contraction du liquide au lieu d'une dilatation. Toutes nos opérations ont été effectuées en maintenant le flacon complètement immergé dans l'eau à 20 degrés. Pendant vingt minutes, on s'efforçait de maintenir constante la température du bain. La température de la balance était d'environ 12 degrés.

(4) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 361.

ÉCHANTILLONS	Eau hygroscopique	Produits Volatils (de 100 au rouge)	Acide acétique	Acide carbonique	Oxyde de plomb	Insoluble	Eau combinée par différence	PbO CO ₂ = q	Valeurs de q	PbO, H ₂ O, (PbO, CO ₂) ^x — Valeurs de x	Densité	
												sur les céruses séchées à 100 d.
CÉRUSES P	Poudre commerciale.	0,1575	14,0935	»	42,02	85,89	0,05	2,097	7,145	2,435	6,735	
	Écailles. . . } Cœurs. . . }	Poudre . . .	0,1008	13,575	»	41,01	86,41	»	2,580	7,848	4,819	6,802
		Cœurs. . .	0,1021	13,497	»	41,06	86,49	»	2,449	7,820	4,842	6,794
CÉRUSES L	Poudre commerciale.	0,0540	14,045	»	41,714	85,95	0,052	2,339	7,337	2,225	6,769	
	Écailles. . . } Cœurs. . . }	Poudre . . .	0,3775	14,1045	»	42,18	85,846	»	4,975	7,048	2,557	6,743
		Cœurs. . .	0,1332	14,2997	»	42,404	85,682	»	4,912	6,908	2,753	6,731
CÉRUSE O	0,5485	14,0633	0,799	41,25	85,86	Insoluble dans C ² H ⁴ O ² . 0,4706	»	7,450	2,436	6,968		

Toutes les déterminations ont été faites à l'aide d'échantillons préalablement desséchés à 100 degrés, afin d'éliminer l'eau hygroscopique,

CONCLUSIONS. — Des résultats analytiques que nous avons obtenus, il ressort nettement que la composition des différentes céruses que nous avons analysées se rapproche de la formule $PbO, H^2O, (PbO, CO^2)^2$.

Cette indication est surtout fournie par le rapport des poids de l'oxyde de plomb et de l'acide carbonique, que nous avons appelé q . Les diverses valeurs de q oscillent autour du nombre 7,602, qui correspond à la formule $PbO, H^2O, (PbO, CO^2)^2$, et elles tendent plutôt à diminuer qu'à augmenter. C'est pourquoi nous pouvons considérer les céruses comme étant formées par le composé $PbO, H^2O, (PbO, CO^2)^2$, uni à un léger excès de carbonate de plomb.

Il existe une relation entre la composition, la densité et la valeur marchande des céruses.

A ce point de vue, on peut conclure de nos observations que les céruses les meilleures, celles qui couvriront le mieux et qui seront, par conséquent, les plus estimées, seront *les céruses qui renfermeront le plus d'hydrate de plomb et dont la densité sera la plus élevée.*

Analyse des boues précipitées au cours de l'affinage électrolytique du cuivre.

PAR M. A. HOLLARD.

On sait que, dans l'affinage électrolytique du cuivre, l'anode est constituée par du cuivre impur, la cathode par du cuivre pur, et le bain par une solution acide de sulfate de cuivre. Sous l'influence du courant, le cuivre et un certain nombre d'impuretés de l'anode se dissolvent, le cuivre pour se précipiter à la cathode, les impuretés pour rester dans le bain, jusqu'à ce que celui-ci en soit saturé. D'autres impuretés, au contraire, ne se dissolvent pas et vont former, au fond de la cuve, un dépôt qu'on désigne sous le nom de *boues électrolytiques*. Ces boues sont constituées par de l'or, de l'argent, des sels d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de bismuth, de cuivre, du sélénium et du tellure.

La grande richesse de ces boues en or et en argent leur donne une très grande valeur, comme le montrent les analyses qui suivent :

	I	II	III	IV
Argent	25.816	36.521	38.480	46.580
Or	0,0337	0,0768	0,1020	0,1504
Cuivre	48,475	24,042	18,516	18,475

Les boues sont appréciées uniquement d'après leur teneur en or, argent et cuivre.

L'analyse par voie sèche, pour la détermination de l'or et de l'argent, a été admise jusqu'ici dans les raffineries électrolytiques de cuivre ; elle est également adoptée par l'acheteur et par le vendeur des boues. Cette méthode consiste à faire fondre quelques grammes de boues en présence de litharge et de fondants appropriés, de façon à réunir dans un seul culot de plomb tout l'argent et tout l'or. Ce culot de plomb est coupellé, ce qui donne un bouton constitué par l'or et l'argent de l'échantillon soumis à l'analyse. Ce bouton est pesé, puis dissous dans l'acide nitrique. On pèse l'or ainsi séparé, et le poids de l'argent s'obtient par différence. Quant au cuivre, on le dose généralement volumétriquement par la méthode de Volhardt, après attaque des boues par l'eau régale, filtration du chlorure d'argent et évaporation du liquide filtré avec l'acide sulfurique.

Ce dosage du cuivre est, comme on le voit, long et compliqué. La méthode de dosage de l'argent et de l'or est relativement simple, mais laisse beaucoup à désirer quant à l'exactitude des résultats ; en effet, dans la plupart des mélanges de fondants employés pour la séparation de l'argent et de l'or, on évite l'emploi du nitre qui, cependant, peut seul faire passer la plus grande partie des impuretés dans les scories et seul permet d'obtenir, à la coupellation, un bouton d'argent et d'or pur. Si l'emploi du nitre est ainsi évité, c'est qu'il peut faire passer une partie de l'argent dans les scories ; par contre, en l'absence du nitre, on s'expose à la formation d'une certaine proportion de sulfure et d'arséniure d'or, qui n'est pas entraînée dans le culot de plomb (Rivot).

Dans la méthode que nous employons, nous ne cherchons pas à séparer par la voie sèche la totalité de l'argent, mais la totalité de l'or, et cela par le moyen du nitre. Quant à l'argent et au cuivre, nous le dosons par voie humide. La méthode est rigoureusement exacte et exige peu de manipulations.

Dosage de l'or. — On fait un mélange intime de :

	Gr.
Boues desséchées et pulvérisées....	12.5
Litharge.....	50.0
Nitre.....	10.0
Carbonate de soude sec.....	25.0
Borax fondu pulvérisé.....	15.0

On introduit le mélange dans un creuset, qui doit être rempli tout au plus jusqu'à la moitié de sa hauteur ; on recouvre les

matières de carbonate de soude sec. On chauffe très lentement, jusqu'à fusion tranquille; à ce moment, on introduit en une seule fois un mélange de 20 gr. de litharge et de 0, gr. 4 de charbon, afin de réunir, au fond du creuset, les parcelles de plomb métallique qui peuvent encore rester dans la scorie. On termine par un coup de feu de quelques minutes.

L'opération dure environ trois quarts d'heure. On casse le creuset, et on en retire un culot de plomb qui pèse de 15 à 20 gr.

Il ne faut jamais agiter les matières avec une lame de fer pendant l'opération, si l'on ne veut pas s'exposer à avoir un culot de plomb riche en antimoine et en fer, qui nuiraient à la coupellation (Rivot). Enfin on couplelle.

Dosage de l'argent et du cuivre. — 5 gr. de boues séchées, pulvérisées et contenues dans une nacelle en porcelaine, sont introduits dans un tube de verre. On fait passer à travers ce tube un courant de chlore sec, et on chauffe le tube progressivement, jusqu'à ce qu'il soit porté au rouge sombre. On peut chauffer plusieurs nacelles dans ce tube et conduire conséquemment plusieurs analyses en même temps. Quand il ne se dégage plus de chlorures volatils, on arrête l'opération; on obtient ainsi un résidu constitué par les chlorures d'argent, de cuivre et de plomb et contenant aussi l'or. Ce résidu est repris par de l'eau aiguillée d'acide nitrique, qui dissout le cuivre; on filtre, et la solution cuivrique est évaporée à sec avec 5 cc. d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes de cet acide; on reprend le résidu de l'évaporation par 20 cc. d'acide nitrique pur ordinaire et de l'eau; on étend à 300 ou 350 cc., et on précipite le cuivre par électrolyse (1).

Quant au chlorure d'argent, on le dissout dans une solution de cyanure de potassium, en versant sur le filtre qui le contient de 120 à 140 cc. d'une solution de ce sel à 20 p. 100. Le liquide filtré est étendu à 200 cc. avec de l'eau. On prélève 50 cc. de cette solution; on étend à 300 ou 350 cc. Le bain ainsi obtenu contient 2 p. 100 de cyanure; on l'électrolyse avec un courant de 0,05 ampère pendant 24 heures (2). Dans ces conditions, on obtient un dépôt d'argent pur et complet.

Cette méthode permet de conduire plusieurs analyses en même temps.

(1) Voir pour les détails de l'opération électrolytique : A. Hollard, *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 1003.

(2) On aura soin d'immerger la cône complètement dans la solution; de plus, on fera passer le courant au moment de l'introduction du cône et de la spirale dans le bain, surtout quand la cathode présentera des points de soudure à l'or.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation et dosage des éléments halogènes dans leurs combinaisons avec l'argent. — M. BAUBIGNY (*Comptes rendus* du 26 décembre 1898, p. 1219 et 2 janvier 1899, p. 51). — L'auteur a cherché à opérer la séparation des éléments halogènes combinés à l'argent par l'emploi des oxydants; or, le procédé applicable avec les composés solubles ne l'est pas dans ce cas. En liqueur neutre, le permanganate n'a pas d'action sur ces sels d'argent et la présence des sels de cuivre ne modifie pas les conditions de la réaction.

En présence d' AzO^3H et de permanganate, l'iodure se transforme en iodate et se dissout sans perte d'iode; le bromure s'attaque aussi à froid avec dégagement de brome; mais il est nécessaire de chauffer pour attaquer le chlorure, qui donne du chlore libre. L'oxydation du bromure à froid est lente et il se forme de petites quantités d'acide bromique, qui est détruit par AzO^3H à chaud, et tout le brome devient alors libre. Mais la décomposition de l'acide permanganique, rapide à froid, s'accélère tellement à chaud qu'elle est quelquefois terminée avant l'attaque complète des sels d'argent. Il n'y a pas avantage à remplacer le permanganate par le bichromate, car le bromure et surtout le chlorure ne s'attaquent que très lentement, même à 100 degrés. En substituant SO^3H^2 à AzO^3H , on obtient, avec le bichromate de potasse, un mélange oxydant, qui agit déjà à la température ordinaire sur les trois sels, et, en chauffant, leur dissolution s'effectue rapidement. Le chlore et le brome sont mis entièrement en liberté, tandis que l'iodure se transforme en iodate, sans trace d'iode libre. Il est donc possible, avec ce mélange oxydant, d'opérer le dosage de l'iode dans les dérivés halogénés de l'argent. On filtre le précipité sur du coton de verre, dans un tube mince étiré à l'une de ses extrémités. On introduit le tout dans le ballon à réaction, où l'on brise le tube par agitation. On verse la solution chromo-sulfurique froide; on ferme; on agite, puis on ajuste le condensateur à boules contenant de la lessive alcaline et on relie le ballon à la trompe. On chauffe au bain-marie à 90-95 degrés. Pour doser l'iode, on dissout le résidu du ballon dans 300 cc. d'eau environ; on filtre à chaud et on réduit par un excès de gaz sulfureux, en portant ensuite à ébullition. L'iodure d'argent a souvent une teinte grise due à une petite quantité d'argent pulvérulent; on l'enlève en faisant bouillir le tout après addition d' AzO^3H , jusqu'à ce que l'iodure ait repris sa teinte jaune. Il faut éviter d'employer un trop grand excès de bichromate, car il pourrait se former du chromate d'argent. Quand le sel d'argent analysé renferme de l'iodure, ce chromate se redissout difficile-

ment et est fréquemment mélangé d'iodate ; s'il se formait un dépôt de ce sel sur le filtre, il faudrait le redissoudre, après lavage, dans l'ammoniaque (le chromate et l'iodate y sont très solubles), puis ajouter à cette solution du gaz sulfureux et chauffer après avoir acidifié. S'il se forme de l'iodure d'argent, on le réunit à celui retiré des eaux-mères.

Cette action du mélange chromo-sulfurique sur les sels d'argent a été signalée en 1892, dans le *Chemical News*, par Mac Nair, mais cette observation était qualitative et se faisait sur le sel pris à l'état humide. Or, non seulement on peut séparer quantitativement l'iode du brome et du chlore sur les sels humides, mais la méthode est aussi précise lorsqu'on opère sur le précipité desséché à 170-190 degrés pendant plusieurs heures. Ce fait constitue un sérieux avantage, car il permet de peser exactement le mélange et assure ainsi un contrôle rigoureux des résultats trouvés pour chacun des éléments. Il eût été intéressant de séparer directement le chlore du brome dans les mêmes conditions, mais, si par voie d'oxydation, le bromure d'argent s'attaque facilement, le chlorure s'attaque également. Aussi, une petite quantité de chlore est-elle entraînée avec le brome.

Il faut donc séparer le chlore du brome par une analyse des sels alcalins correspondants, en traitant le liquide du condensateur. Dans ce but, la lessive alcaline est versée dans un ballon à réaction et le condensateur rincé deux à trois fois en ajoutant les eaux de lavage aux eaux-mères ; le volume total doit être d'environ 75 cc. ; on colore par une goutte d'hélianthine, puis on verse peu à peu SO^2H^2 étendu, jusqu'à légère acidité de la liqueur. Le gaz sulfureux, ajouté à l'alcali au début, réduit les produits oxygénés du chlore et du brome qui ont été formés. Le liquide est rendu de nouveau alcalin, et on détruit l'excès d'acide sulfureux en ajoutant du permanganate, jusqu'à persistance d'une légère teinte rose. On ajoute alors les poids de sulfate de cuivre et de permanganate nécessaires ; les traits de jauge que porte le ballon indiquent très approximativement le volume final ; puis on ferme ; on porte à 100 degrés, et on fait passer un courant d'air. L'oxydation achevée, on retrouve tout le brome, et le brome seul, dans le condensateur, puisque le chlore reste dans le ballon à réaction, d'après ce que MM. Kivals et Baubigny ont établi (1).

La méthode par oxydation partielle n'est réellement possible que si les sels insolubles se trouvent dans un état de division extrême. Car, si le composé fixe (chlorure d'argent) prédominait, l'opération ne pourrait se faire sur une masse compacte ; le bromure, disséminé dans la masse, échapperait en partie à l'oxydation.

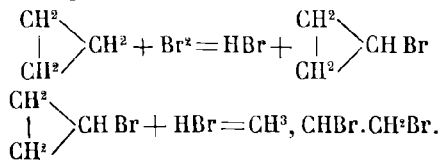
(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, pages 204, 425 et 448.

Si l'auteur n'est pas arrivé, par l'emploi des oxydants, à séparer directement et à doser le chlore et le brome combinés à l'argent, il indique toutefois un procédé rapide pour reconnaître la présence du brome dans un mélange des dérivés halogénés d'argent. On introduit, pour cela, la prise d'essai dans un petit ballon à col très court ; on ajoute 1 à 2 cc. d'AzO³H avec un tube effilé ; puis on laisse tomber quelques cristaux de permanganate. On agite, et, sur l'ouverture du col, on place un papier de fluorescéine humide. L'acide permanganique dégage de l'oxygène qui entraîne le brome, et la formation d'éosine en révèle la présence.

X. R.

Purcté du triméthylène préparé par l'action de la poudre de zinc et de l'alcool sur le bromure de triméthylène. — M. GUSTAVSON (*Comptes rendus*, 13 février 1899, p. 437). — MM. Wolkoff et Menchoutkine affirment (1) que le triméthylène, préparé par la méthode de l'auteur, contient de 13 à 39,5 p. 100 de propylène ordinaire, d'après la quantité de bromure de propylène trouvé dans le brome après le passage des gaz.

L'auteur a trouvé que le triméthylène privé de propylène donne toujours, avec le brome, des quantités appréciables de bromure de propylène ; d'après les formules :



Trouvant du bromure de propylène dans le brome traversé par le triméthylène, on ne peut donc pas conclure à la présence du propylène dans le triméthylène.

L'auteur a préparé le bromure de triméthylène exempt de bromure de propylène et s'est proposé d'examiner l'action du permanganate de potasse sur le triméthylène obtenu par sa méthode, en partant du bromure de triméthylène pur. Le bromure de propylène se décomposant plus facilement, par l'action de la poudre de zinc et l'alcool, que le bromure de triméthylène, l'auteur a utilisé une sorte de décomposition fractionnée pour purifier le bromure de triméthylène.

Ayant dissous, dans l'alcool à 95°, 120 gr. de bromure de triméthylène bouillant à 161,5-165 degrés, il a additionné cette solution de 20 gr. de poudre de zinc et a laissé se dégager 4 litres de gaz.

Il a séparé par l'eau le bromure de triméthylène qui était

(1) *Journ. Soc. Chim. russe*, t. XXX, p. 559, et *Berichte d. deutschen chem. Ges.*, t. XXXI, p. 3.067.

resté en solution alcoolique. Ce bromure bout à 165 degrés 25 à 755 millim. de pression. Sa densité égale 2,017 à 0 degré. Décomposé par la poudre de zinc et l'alcool, ce bromure a donné du triméthylène, qui, restant plusieurs jours en contact avec une solution du permanganate diluée, n'a pas réduit ce dernier. On peut donc conclure de ces faits qu'il ne se forme pas de propylène par l'action de la poudre de zinc et de l'alcool sur le bromure de triméthylène.

En partant du bromure de triméthylène ordinaire, mais bouillant à 164,5-165 degrés, on peut obtenir le gaz presque tout à fait exempt de propylène. Il faut seulement rejeter les premières portions du gaz, contenant de préférence du propylène, et ne recueillir que les suivantes ; c'est ce qu'on fait toujours pour obtenir des gaz exempts d'air.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation du fer, du zirconium et de quelques autres métaux rares. — M. J. MERRIT MATTHEWS. (*Journal of the american chemical Soc.*, novembre 1898, p. 846). — L'auteur passe, d'abord, en revue les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour la séparation du fer et du zirconium.

Bailey emploie, pour cette séparation, une solution concentrée d'eau oxygénée, qui précipite la zircone et n'a aucune action sur le fer, l'aluminium et le titane. Les résultats obtenus sont peu exacts.

Berlin recommande de fondre au rouge, avec du carbonate de soude, l'oxyde de zirconium contenant de l'oxyde de fer ; le produit fondu est traité par HCl, qui dissout le fer, tandis que la zircone reste insoluble. Scheerer prétend que, dans cette opération, il se forme, en premier lieu, un zirconate de soude, qui est ensuite décomposé par la solution acide. Quelques traces de zirconium sont cependant entraînées avec le fer, et ce dernier n'est pas complètement éliminé de la zircone insoluble.

Stromeyer emploie la méthode indiquée par Chanal pour la séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine. Il fait bouillir le sel de zirconium impur avec de l'hyposulfite de soude ; la zircone est précipitée à l'état hydraté, tandis que le fer reste en solution. Hermann prétend qu'il se forme, dans ces conditions, un hyposulfite de zirconium, et que des traces de fer sont entraînées. Pour une séparation approximative, cette méthode est cependant assez bonne.

Rivot recommande de réduire l'oxyde de fer à l'état métallique par l'hydrogène. Il est fort peu probable que, dans ce cas,

tout l'oxyde du fer soit réduit et puisse être ensuite éliminé de la zircone par un acide.

Berthier emploie l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipitent le zirconium à l'état d'hydroxyde, et le fer à l'état de sulfure ; on fait agir l'acide sulfureux sur ce précipité, pour redissoudre le sulfure de fer ; le filtrat contient un peu de zirconium, qu'on élimine en faisant bouillir la liqueur. Hermann prétend que ce procédé ne donne pas de la zircone exempte de fer.

Hermann prétend avoir obtenu un oxyde de zirconium très pur en traitant une solution de chlorure avec un poids correspondant d'oxalate d'ammoniaque et calcinant ensuite le précipité. Mais, dans ces essais, le poids de zirconium était connu, et il était facile de calculer la quantité exacte d'oxalate à ajouter, car un excès de ce réactif redissout le précipité.

Dubois et Silverra ont observé qu'en faisant bouillir avec de l'acide oxalique de la zircone impure, le fer se dissout, car l'oxalate de ce dernier métal est très soluble, tandis que celui de zirconium est insoluble. Mais Berlin a trouvé que l'oxalate de zirconium n'est pas aussi insoluble dans l'acide oxalique que l'avaient supposé les premiers auteurs, ce qui met en doute la valeur de leur méthode.

Classen a donné une méthode de séparation électrolytique, mais, par celle-ci, on ne détermine le zirconium que par différence.

Une autre méthode, également recommandée, consiste à faire bouillir le sel de zirconium impur en présence d'une solution de sulfate de potasse ; il se précipite un sulfate basique de zirconium. La précipitation n'est jamais entièrement complète et le filtrat contient toujours quelques traces de zirconium.

Voici la nouvelle méthode que décrit l'auteur : le zirconium mélangé de fer est amené en solution chlorhydrique ; celle-ci est évaporée à sec dans une capsule placée sur le bain-marie ; après refroidissement du résidu sec, on le traite par l'éther absolu, dans lequel on fait passer un courant d'HCl. Cette dernière opération est nécessaire pour obtenir une solution complète du chlorure ferrique dans l'éther, car ce dernier composé, par évaporation à sec, donne naissance à quelques sels basiques qui sont insolubles dans ce véhicule. A la solution éthérée ainsi obtenue on ajoute une petite quantité d'eau ; il se forme, par cette addition, un précipité blanc insoluble d'un oxychlorure de zirconium $ZrOCl^2 + 8H^2O$. On le filtre rapidement et on lave plusieurs fois à l'éther, de façon à éliminer toute trace de sel ferrique. Le précipité, contenant le zirconium à l'état d'oxychlorure, est redissous dans l'eau, et, par précipitation avec l'ammoniaque, on obtient la zircone hydratée, qui, après lavage et calcination, est pesée à l'état de ZrO^2 . La liqueur éthérée contenant le fer est évaporée à

sec ; on reprend le résidu par l'eau additionnée de quelques gouttes d'HCl, si cela est nécessaire, et, dans cette solution, on dose le fer en le précipitant par l'ammoniaque.

Le thorium, le cérium, le titane, le lanthane, le praséodymium, le néodymium, qui appartiennent au même groupe que le zirconium et forment, comme lui, des oxychlorures insolubles dans l'éther, peuvent être également séparés du fer par la méthode indiquée précédemment et avec autant d'exactitude. Pour les trois derniers métaux, on n'obtient pas d'oxychlorures, mais des chlorures hydratés également insolubles dans l'éther.

H. C.

Recherche de l'acide iodique dans l'acide nitrique et des iodates dans les nitrates. — M. JORISSEN (*Journal de pharmacie de Liège* de décembre 1898).

— Pour rechercher l'acide iodique dans AzO^3H , on a recours ordinairement aux procédés qui ont été recommandés par Schmidt ; l'un de ces procédés consiste à ajouter à l'acide convenablement dilué un peu de chloroforme, puis à faire tomber goutte à goutte dans le mélange une solution d'acide sulfhydrique, en ayant soin d'agiter après chaque goutte ; si l'acide contient de l'acide iodique, il y a de l'iode mis en liberté, et cet iode se dissout dans le chloroforme ; il faut éviter d'ajouter un excès d'acide sulfhydrique, qui ferait disparaître l'iode, en vertu de la réaction $2 I + H^2S = 2 HI + S$.

L'autre procédé consiste à introduire, dans l'acide à essayer, un peu de zinc ou d'étain ; il y a encore mise en liberté d'iode, qu'on dissout à l'aide du chloroforme ou du sulfure de carbone.

Pour la recherche des iodates dans le nitrate de soude, le même auteur conseille d'ajouter, à une solution concentrée du sel à essayer, SO^4H^2 dilué, jusqu'à réaction fortement acide, puis de la limaille de zinc et de l'empois d'amidon ; l'iode mis en liberté colore l'empois d'amidon ; cet empois peut être remplacé par le chloroforme ou le sulfure de carbone.

On peut encore aciduler par SO^4H^2 la solution du sel à essayer, traiter ensuite par une solution d'acide sulfhydrique, en prenant les mêmes précautions que celles indiquées plus haut pour l'essai de l'acide nitrique.

M. Jorissen propose de remplacer l'acide sulfhydrique, le zinc ou l'étain par la liqueur de Fowler (solution d'arsénite de potasse), étant donné que, lorsqu'on acidule par SO^4H^2 une solution d'un iodate alcalin, et qu'on ajoute ensuite au mélange de l'arsénite de potasse, il y a mise en liberté d'iode.

Voici comment opère M. Jorissen : il dilue l'acide à essayer de deux volumes d'eau ; il agite avec quelques gouttes de chloroforme, pour s'assurer que l'acide ne renferme pas d'iode libre ; il fait tomber dans le mélange 5 à 10 gouttes de liqueur de

Fowler, et il agite ; le chloroforme se colore en violet si l'acide nitrique contient de l'acide iodique ; on peut déceler ainsi ce dernier acide dans un acide nitrique n'en contenant qu'une proportion ne dépassant pas $1/100.000$. M. Jorissen a constaté que plusieurs échantillons d'acide nitrique du commerce se coloraient nettement lorsqu'on les soumettait à cet essai.

Pour l'essai du nitrate de soude, M. Jorissen prend 10 cc. d'une solution concentrée de ce sel, à laquelle il ajoute de l'acide nitrique ne colorant pas le chloroforme par l'essai précédent, puis 5 à 10 gouttes de liqueur de Fowler, et il agite avec quelques gouttes de chloroforme.

Dosage électrolytique de l'étain dans les minerais d'étain. — MM. E. D. CAMPBELL et E. C. CHAMPION (*Journal of the american chemical Society*, 1898, p. 687). — La méthode ordinairement employée pour la détermination de l'étain dans ces minerais consiste à traiter ceux-ci au rouge par un mélange de carbonate de soude et de soufre, pour transformer l'étain dans l'estostannate ; puis, après redissolution de la masse fondue dans l'eau, on précipite le sulfure stannique par un acide, et on transforme par calcination en oxyde stannique, que l'on pèse. Cette méthode présente des inconvénients : le lavage du sulfure d'étain est difficile, et son oxydation par calcination peut donner lieu à des pertes.

Les auteurs opèrent de la manière suivante : 1 gr. de minerai d'étain pulvérisé est bien mélangé avec 5 à 6 fois son poids du mélange de carbonate de soude et de soufre. Le mélange est placé dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle ; ce creuset est renfermé dans un second plus grand, également couvert, et chauffé pendant une heure environ au rouge. Ce dispositif a pour but d'éviter, pendant la chauffe, l'oxydation du sulfure stannique. Après refroidissement la masse fondue est traitée, dans une capsule de porcelaine, par 40 ou 50 cc. d'eau, pour le désagréger, après quoi on filtre pour séparer les sulfures ou oxydes insolubles ; le filtre est lavé à l'eau chaude. Le résidu insoluble peut contenir quelques traces d'étain entraîné ; c'est pourquoi il est nécessaire de le traiter à nouveau par le mélange de carbonate de soude et de soufre et d'opérer comme précédemment. On réunit ces liqueurs et on les additionne d'HCl, jusqu'à réaction faiblement acide. Dans ces conditions, l'étain est entièrement précipité à l'état de sulfure stannique. On fait bouillir, pour chasser l'hydrogène sulfuré, et on ramène le volume de la solution à 80 cc. environ. On ajoute à cette liqueur encore chaude 10 cc. d'HCl concentré ($D = 1,2$), puis 2 à 3 gr. de peroxyde de sodium, dose suffisante pour transformer le chlorure stanneux en chlorure stannique. La solution est placée dans une capsule de platine ; on y ajoute de l'ammoniaque, jusqu'à obtention d'un précipité permanent, et

50 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'oxalate acide d'ammoniaque; le précipité qui s'était d'abord formé se redissout et la solution est soumise à l'électrolyse.

On emploie, pour cela, un courant dont l'intensité doit être de 0,10 ampère, avec une force électromotrice de 4 volts. L'étain est complètement déposé au bout de 12 heures, sous forme d'un dépôt blanchâtre très adhérent à la capsule. Un courant d'une force électromotrice de 8 volts donnerait un dépôt plus cristallin, mais moins adhérent. Quand l'étain est complètement précipité, on interrompt le courant; on lave le dépôt avec de l'eau, puis avec de l'alcool; on sèche vers 8) ou 90 degrés, puis on pèse.

H. C.

Dosage de l'étain dans l'antimoine du commerce.

M. J. PATTINSON (*Journ. of Soc. of chem. Ind.* 1898, p. 214). — On traite à chaud 6 gr. environ d'antimoine pulvérisé par 75 cc. de SO^2H^2 pur ($D = 1,83$); lorsque la dissolution est complète, on laisse refroidir. La majeure partie de l'antimoine se dépose sous forme d'aiguilles, à l'état de sulfate antimonique $\text{Sb}^2(\text{SO}^4)^2$.

On filtre à la trompe sur l'amianté, et on lave quatre fois avec de l'acide pur. Le liquide filtré est dilué de trois fois son volume d'eau et neutralisé approximativement par l'ammoniaque, puis traité par le sulphydrate d'ammoniaque.

Le liquide filtré est acidulé par SO^2H^2 dilué; on recueille le précipité mixte de sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic; on le dissout dans HCl bromé, et on effectue, sur cette solution, la séparation par la méthode de Clarke, basée sur l'action de l'hydrogène sulfuré en présence de l'acide oxalique (1).

Recherche des sulfites, sulfates, sulfures et hyposulfites dans un mélange de ces sels. — MM. BROWNING et HOWE (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1898, p. 371).

— La méthode proposée est une amélioration du procédé préconisé par Smith. On prend environ 0 gr. 10 de substance, qu'on dissout dans 10 cc. d'eau et qu'on alcalinise faiblement par la soude, la potasse ou l'ammoniaque; on ajoute un léger excès d'acétate de zinc et l'on filtre. Le précipité sert à la recherche des *sulfures*. Le filtratum est légèrement acidifié par l'acide acétique, précipité par le chlorure de baryum en excès et filtré; on reconnaît ainsi les *sulfates*. Le filtratum est additionné d'eau iodée en excès; au bout d'un moment, on élimine cet excès d'iode par quelques gouttes de protochlorure d'étain et d' HCl (pour éviter la formation d'un sel basique d'étain). Le précipité obtenu révèle la présence des *sulfites*. Après filtration, on ajoute un léger excès de brome; on décolore

(1) Ce procédé a été publié par Clarke dans la *Zeits. f. analyt. Chemie*, t. 9 p. 487. Son étude a été reprise par MM. Prost et Van de Casteele (voir *Annales de chimie analytique* 1897, p. 327).

après quelques minutes par le protochlorure d'étain, et, si l'on obtient un nouveau précipité, cela indique la présence d'un *hyposulfite*.

Le procédé tout entier est donc basé, sauf pour les sulfures, sur la transformation graduelle du soufre, sous ses différents états intermédiaires d'oxydation, à l'état de SO^4H^2 . C. F.

Analyse des jaunes de chrome du commerce. — M. WILLENZ (*Bull. Assoc. belge des Chimistes*, juillet 1898, p. 163). — Le jaune de chrome le plus fréquemment employé est constitué par le chromate de plomb ; on le rencontre dans le commerce sous différents noms, et il présente toutes les nuances du jaune, depuis le jaune citron clair jusqu'au jaune ambré foncé. Ces différents jaunes renferment tous des quantités plus ou moins grandes de sulfate de plomb et sont souvent additionnés de sulfate de baryte, de carbonate de chaux, de sulfate de chaux, d'argile, etc.

Le sulfate de plomb fait-il partie intégrante des jaunes de chrome du commerce ou doit-il être considéré comme un adu'térant ? Les industriels prétendent que le chromate de plomb pur ne peut fournir la grande variété de teintes exigées par les consommateurs ; que, de plus, ce sel se décompose spontanément à l'air et à la lumière, pour former des combinaisons basiques qui communiquent à la couleur jaune des reflets rougeâtres. Si le premier argument est admissible, on ne peut guère expliquer le second ; si cette addition de sulfate de plomb est nécessaire pour la variété des nuances, il serait bon d'en avertir l'acheteur en appelant ces produits *jaunes de chrome sulfatés*, par exemple.

L'auteur estime qu'il convient de déclarer falsifié tout échantillon vendu sous la simple désignation de *jaune de chrome* et qui contient du sulfate de plomb.

Lorsqu'on additionne de SO^4H^2 une solution de chromate ou de bichromate alcalin, on obtient, en la versant ensuite dans une solution plombique, un précipité constitué par un mélange de chromate et de sulfate de plomb. La couleur de ce précipité sera d'autant plus claire que la quantité de SO^4H^2 sera plus forte. C'est ainsi que l'on trouve dans le commerce des jaunes de chrome contenant jusqu'à 65 p. 100 de sulfate de plomb (1).

L'analyse de ces jaunes de chrome peut être faite à plusieurs points de vue. Pour évaluer la teneur en chromate réel, on applique la méthode de Bunsen : décomposition par HCl concentré, absorption du chlore par l'iodure de potassium et titrage de l'iodé déplacé par l'hyposulfite de soude.

L'analyse devient plus compliquée, lorsqu'on veut doser les dif-

(1) Amsel, *Zeits., f. angew. Chemie*, 1896, n° 20.

férentes impuretés, parce qu'on a en présence quatre corps insolubles dans les réactifs ordinaires: chromate et sulfate de plomb, sulfate de baryte et argile.

Lowe (1) traite la couleur pulvérisée par une solution froide d'hyposulfite de soude, qui dissout le sulfate de plomb; il filtre, et, dans la liqueur filtrée, il caractérise le plomb par le chromate de potasse, et le dose en le précipitant par l'hydrogène sulfuré et transformant le sulfure en sulfate par les méthodes ordinaires.

Witstein (2) recherche les corps étrangers de la manière suivante: on traite 1 gr. de matière par 7 gr. d'HCl; une effervescence indique la craie: on chauffe; on ajoute 1 gr. d'alcool à 90° et on continue à chauffer jusqu'à coloration verte de la liqueur; on ajoute 100 cc. d'eau; on filtre et on lave soigneusement. Le résidu est constitué par du sulfate de baryte et de l'argile, que l'on sépare par les procédés ordinaires. La liqueur filtrée est traitée par le chlorure de baryum; s'il se forme un précipité de sulfate (gypse ou sulfate de plomb), on ajoute à une nouvelle portion du filtrat 1 gr. de sulfate de soude, on agite et on laisse reposer. S'il y a du sulfate de plomb, il se forme un précipité que l'on recueille sur un filtre, et, dans la liqueur claire, on précipite le chrome par l'ammoniaque et on recherche la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Le même auteur indique une autre méthode basée sur la transformation du chromate et du sulfate de plomb en carbonate de plomb, chromate et sulfate de soude; le sulfate de chaux se transformant en carbonate de chaux et sulfate de soude. Le résidu d'attaque de la couleur par le carbonate de soude serait formé de sulfate de baryte et d'argile. Cette méthode ne donne pas de bons résultats, par suite d'une attaque incomplète de la couleur. Pour éviter cet inconvénient, Amsel a proposé un procédé basé sur la solubilité du chromate et du sulfate de plomb dans la potasse caustique.

L'auteur se sert du procédé suivant, qui lui donne de bons résultats: on traite 1 gr. de couleur à chaud par 100 cc. d'HCl au vingtième ajoutés en trois fois. On laisse reposer un instant et on décante la liqueur claire sur un filtre; on lave ensuite le résidu et le filtre à l'eau chaude.

La solution contient à l'état de chlorure tout le carbonate et le sulfate de chaux; on y dose donc la chaux à l'état d'oxyde et SO^4H^2 à l'état de sulfate de baryte.

Le résidu est mis à digérer à froid dans 50 cc. d'acétate d'ammoniaque ($D = 1,04$) neutre ou très légèrement alcalin. On décante; on lave le résidu à l'eau chaude et le filtrat contenant le sulfate de plomb est évaporé à sec en présence de SO^4H^2 , on pèse le plomb à l'état de sulfate, après avoir chassé l'ammoniaque et l'acide acétique.

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1873, p. 369.

(2) *Dingl. polyt. Journ.*, t. 210, p. 280.

Le résidu contient alors le chromate de plomb, le sulfate de baryte et l'argile. On le met en suspension dans 50 cc. d'eau, et on fait bouillir 10 minutes avec 25 cc. de lessive de potasse renfermant 112 gr. de KOH par litre. Le chromate est ainsi décomposé en plombite potassique soluble, tandis que le sulfate de baryte et l'argile restent inaltérés.

On dose séparément l'acide chromique sur une partie spéciale de la substance par la méthode iodométrique de Bunsen.

Dosage du soufre dans les asphaltes. — M. E. H. HODGSON (*Jour. of american chem. Soc.*, décembre 1898, p. 882). — L'auteur a expérimenté les principales méthodes décrites pour le dosage du soufre dans les asphaltes. Voici les résultats qu'il a obtenus.

I. *Méthode de Carius.* — Un demi-gramme d'asphalte est introduit dans un tube de verre avec 15 cc. d' AzO^3H fumant ($D = 1,6$); on l'étire ensuite à la lampe, sans le fermer, et on le chauffe au bain-marie pendant six heures à 80-90 degrés. On ajoute ensuite 5 cc. du même acide; on ferme alors et on porte, pendant quatre heures à la température de 180 à 200 degrés. Après refroidissement, on vide le contenu du tube dans un becherglass; on dilue avec de l'eau; on filtre et on lave. Le filtrat est évaporé dans une capsule au bain-marie, après avoir été additionné d'un peu de peroxyde de sodium. AzO^3H est éliminé par évaporations successives avec HCl; la silice est rendue insoluble par une dessiccation au bain d'air à 110-115 degrés. La masse refroidie est traitée par 2 à 3 cc. d'HCl et 100 cc. d'eau; on filtre et on lave avec de l'eau chaude. Le filtrat est étendu à 200 cc., porté à l'ébullition, puis on y ajoute 20 cc. de chlorure de baryum à 20 p. 100. L'ébullition est maintenue pendant une dizaine de minutes; on laisse reposer vingt-quatre heures; on filtre; on lave et on calcine. Le sulfate de baryte ainsi obtenu doit être parfaitement blanc.

Le résidu insoluble contenu dans le tube scellé doit être fondu avec 6 gr. d'un mélange de carbonate et de nitrate de potasse. Le produit de la fusion est dissous dans l'eau et dans HCl. Les nitrates sont éliminés par évaporation avec HCl, et la silice est séparée; on la lave et la pèse. Dans le filtrat, on détermine SO^4H^2 , comme il a été indiqué précédemment.

II. *Méthode de S. F. et H. E. Peckham.* — Dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge, on projette par petites quantités un mélange finement pulvérisé de 1 gr. d'asphalte avec 8 gr. d'un mélange de carbonates de potasse et de soude et de 8 gr. de nitrate de potasse. Lorsque ce mélange a été projeté dans le creuset, on maintient quelques instants en fusion, puis on laisse refroidir. On dissout la matière fondue dans 20 cc. d'HCl et 40 cc. d'eau, et on lave le creuset avec de l'eau chaude. La solution obtenue est évaporée à sec, et le résidu séché à 110-115 degrés pour séparer la

silice ; on reprend par l'eau ; on filtre, et, dans le filtrat, on dose SO^4H^2 .

III. *Méthode au peroxyde de sodium.* — On place 1 gr. d'asphalte pulvérisé dans un grand creuset de nickel. On introduit ensuite 4 gr. d'un mélange de carbonates, de potasse et de soude et de 1 gr. environ de peroxyde de sodium. Le creuset est recouvert de son couvercle et chauffé graduellement. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute encore un peu de peroxyde pur, et on maintient quelques instants en fusion ; après refroidissement, on place le creuset et son contenu dans une capsule contenant 50 cc. d'eau chaude ; on laisse en digestion sur le bain-marie ; on filtre, et on lave le filtre avec de l'eau chaude. Le filtrat est additionné d'HCl, puis évaporé à sec, et le résidu porté à 110-115 degrés pour rendre la silice insoluble ; on traite par l'eau, on filtre et on lave ; dans le filtrat, on détermine ensuite SO^4H^2 .

IV. *Méthode d'Eschka.* — 1 gr. d'asphalte pulvérisé est mélangé avec 1 gr. de magnésie calcinée et 0 gr. 5 environ d'un mélange de carbonates de soude et de potasse. On place ce mélange dans un creuset de platine ou de porcelaine. Le creuset doit être incliné et chauffé quelques minutes au rouge, jusqu'à ce que la masse soit devenue jaune. On laisse refroidir, puis on ajoute environ 1 gr. de nitrate d'ammoniaque pulvérisé ; on chauffe graduellement, et on porte de nouveau au rouge ; cette température est maintenue jusqu'à complète décomposition du nitrate. Après refroidissement, on épuise avec de l'eau chaude ; on acidule par HCl et on précipite SO^4H^2 .

Voici quelques résultats obtenus par ces diverses méthodes :

Méthode	Trinidad Cake	Trinidad Crude	Trinidad Like raffiné	Californie Crude
Carius	4,33	3,48	4,35	7,50
Peckham	3,80	3,37	3,62	6,50
Peroxyde de sodium.	3,69	3,33	4,07	6,26
Eschka	3,65	3,58	3,77	6,88

L'auteur conclut que la méthode de Carius est celle qui donne les meilleurs résultats ; mais elle présente l'inconvénient d'être longue et de déterminer quelquefois des explosions.

Les trois autres méthodes sont, à peu de chose près, comparables entre elles ; mais celle au peroxyde de sodium doit être préférée aux deux autres, à cause de sa facile exécution et de sa rapidité.

H. C.

Analyse du bitume et de l'asphalte. - M. PECKHAM
Journ. of Soc. of chem. Ind., 1898, p. 438). — On doit faire les déterminations suivantes :

- Matières solubles dans l'éther de pétrole ;
- Matières solubles dans l'essence de térébenthine ;
- Matières solubles dans le chloroforme ;

Il est nécessaire que ces trois dissolvants soient tout à fait anhydres.

Il faut également doser le soufre, l'azote, le fer et l'alumine. Le dosage des autres éléments (silice, chaux, magnésie) ne présente pas d'intérêt.

▼ **Dosage de l'alcool dans l'éther.** — M. KLAR (*Pharmaceutische Zeit.*, 1898, p. 642). — Lassar-Cohn a proposé dernièrement une méthode consistant à agiter l'éther avec de l'eau, séparer la solution aqueuse, chauffer celle-ci à 60 degrés, en faisant intervenir un courant d'hydrogène, afin d'expulser l'éther, et oxyder ensuite l'alcool restant en solution au moyen du permanganate et de SO_2H^2 . Il se forme de l'aldéhyde, qu'on distille et qu'on recueille dans une solution alcaline titrée d'iode. Après acidification par HCl, on titre l'excès d'iode qui n'a pas été employé à la formation d'iodoforme.

La méthode donne, paraît-il, de bons résultats. Klar propose de remplacer l'eau pure, pour l'extraction de l'alcool, par l'eau chargée d'un sel minéral, par exemple le sulfate de soude, qui dissout moins d'éther que l'eau distillée. Klar craint aussi que le permanganate ne produise pas exclusivement de l'aldéhyde, mais aussi de l'acide acétique.

Pour lui, la méthode de Nicloux est préférable. Pour l'essai qualitatif, il préfère la réaction connue de l'iodoforme. C. F.

Note du traducteur. — Nous nous permettrons d'ajouter aux observations de Klar que l'éther renferme normalement de faibles proportions d'alcool libre, par suite d'un état constant de dissociation, dissociation obéissant nécessairement aux lois de tension maxima. Il peut être à craindre que, lors du traitement à l'eau, on n'accentue cet état de dissociation et que l'on ne dose, comme alcool libre, de l'alcool qui existait à l'état d'éther avant le traitement. Il y a peut-être là une défectuosité fondamentale de la méthode. C. F.

Dosage de l'eucalyptol. — L. F. KEBLER (*American Journal of pharmacy*, 1898, p. 492). — L'eucalyptol du commerce est fourni par de nombreuses espèces d'eucalyptus, et ils ont des propriétés très diverses. La Pharmacopée des Etats-Unis appelle eucalyptol le produit obtenu uniquement par la distillation des feuilles fraîches de l'*Eucalyptus globulus*, de l'*Eucalyptus oleosa* ou de quelques autres espèces très voisines.

Jusqu'alors, la différenciation des produits officinaux était basée sur la densité et le pouvoir rotatoire, mais ces deux caractéristiques, quoique donnant d'utiles indications dans beaucoup de cas, ne renseignaient nullement sur la quantité d'eucalyptol réel contenu dans un échantillon.

En 1894, L. R. Scammel prit un brevet pour la préparation in-

dustrielle de l'eucalyptol, basée sur le fait suivant : si, à l'huile obtenue par distillation des *Eucalyptus*, on ajoute une solution concentrée d'acide phosphorique de densité 1,75 à 1,78 et qu'on maintienne la température du mélange aussi basse que possible, il se forme un composé cristallin, lequel, séparé du liquide surnageant et purifié par pression ou par turbinage, est décomposé par l'eau chaude en eucalyptol et acide phosphorique libre.

En modifiant ce dernier procédé, l'auteur a pu obtenir une méthode de dosage de l'eucalyptol assez rigoureuse et tout au moins suffisante pour des essais industriels :

8 gr. du produit sont placés dans un vase entouré d'eau glacée ; on ajoute 4 cc. d'acide phosphorique de densité 1.75 ; on mélange avec une baguette de verre et on laisse quelques instants dans le mélange réfrigérant. Le phosphate d'eucalyptol est séparé et pressé entre plusieurs doubles de papier à filtrer, puis pesé. On le décompose avec de l'eau chaude, et l'acide phosphorique, mis en liberté, est déterminé par un titrage au moyen d'une solution alcaline ; l'eucalyptol est obtenu par différence. Dans le cas d'eucalyptol pur, il est nécessaire d'employer une plus grande quantité d'acide phosphorique.

H. C.

Essai des cires au réfractomètre. — M. J. WERDER (*Bull. Soc. de pharm. de Bruxelles*, 15 mai 1898, p. 152, d'après *Apoth. Zeit.*, 1898, n° 15). — L'auteur conseille d'opérer à une température de 66 à 72 degrés et de ramener ensuite les résultats à la température de 40 degrés.

La cire d'abeille pure donne de 42 à 46° au réfractomètre.

La cire du Japon » 47°.

La cire de Carnauba » 66°.

La stéarine pour bougies » 30°.

Le suif » 48.5.

La cérésine » 44°.

La paraffine » 22°.

Constantes de quelques cires de provenance étrangère. — M. DIETZE (*Bull. Soc. de pharm. de Bruxelles*, 15 mai 1898, p. 152, d'après *Apoth. Zeit.*, 1898, n° 15). — D'après l'auteur, les résultats fournis par 23 échantillons de provenance étrangère ont oscillé dans les limites suivantes :

	Acidité	Indice d'éthérification	Indice de saponification	Densité	Point de fusion
Maximum .	21.7	81.1	102.8	0.965	65°
	(Mazagan)	(Mazagan)	(Mazagan)	(Poss. all. africaines)	(Chili Abyssinie)
Minimum .	18.3	69.9	89.5	0.958	63°
	(Brésil)	(Brésil)	(Brésil)	(Mozambique Abyssinie)	(Ben-guela Mozambique Zanzibar)

Recherche de l'albumine dans l'urine au moyen des persulfates. — M. C. STRYZOWSKY (*Chem. Zeit.*, 1899, p. 5). — Les solutions à 10 p. 100 des persulfates alcalins, et, de préférence du persulfate d'ammoniaque, précipitent l'albumine dans les urines, aussi bien en solution alcaline qu'en solution acide.

On prend, dans un tube, 10 cc. d'urine, et on introduit au fond du tube, au moyen d'une pipette, un peu de solution de persulfate. S'il y a la moindre trace d'albumine, il se produit un anneau blanc grisâtre à la zone de contact. La sensibilité du réactif permet de reconnaître l'albumine diluée au 1/100.000. Dans le cas de la présence simultanée des pigments biliaires, la zone est d'un beau vert.

C. F.

Coloration des viandes par le safran. — M. KELLERMANN. (*Zeits. f. Unters. d. Nahrungs und. Genuss.* 1898, p. 247). — L'auteur signale la présence du safran pour colorer certaines viandes fumées. Pour la recherche, on divise la viande en menus fragments, que l'on traite par l'alcool pour extraire la matière colorante. Après 24 heures de macération, l'alcool est coloré en jaune intense, alors que, s'il s'agit de viande fumée non colorée artificiellement, l'alcool ne prend qu'une teinte légère.

C. F.

Recherche des matières colorantes jaunes azoïques dans les graisses. — M. A. H. LOW. (*Journ. of American chemical Soc.*, décembre 1898, p. 889). — L'auteur signale une méthode très simple pour la recherche des matières colorantes azoïques jaunes dans les graisses. A quelques cc. de graisse fondue et filtrée, contenus dans un large tube à essai, il ajoute un volume égal d'un mélange de 1 partie de SO^4H^2 concentré et de 4 parties d'acide acétique cristallisable. Le contenu du tube est chauffé jusqu'à l'ébullition et très vigoureusement agité. On laisse refroidir ; le mélange des deux acides, qui se sépare à la partie inférieure du tube, est légèrement coloré en rouge-vineux, s'il existe des colorants jaunes azoïques ; le beurre pur, dans les mêmes conditions, ne donne aucune coloration ; quelquefois, cependant, on remarque une légère teinte brunâtre du mélange acide. Dans cet essai, on peut remplacer SO^4H^2 par HCl , ou par un mélange de 1 partie de SO^4H^2 concentré et 3 parties d'eau, mais les résultats obtenus dans ces deux derniers cas ne sont pas aussi caractéristiques que ceux obtenus dans le premier.

H. C.

Réaction colorée du bois. — M. A. PIUTTI. (*Gaz. chim. ital.*, 1898, p. 168). — L'ortho-bromophénétidine colore le bois en jaune intense ; cette réaction peut être considérée comme ap-

partenant exclusivement à la lignine ; elle n'a pas lieu avec les filtres textiles ordinaires, la cellulose, la chitine et la kératine. On peut donc l'utiliser pour identifier la lignine dans la pâte à papier, par exemple. Cette réaction se manifeste cependant avec d'autres corps analogues, tels que les chlorhydrate de l'orthobromanisidine, de l'ortho et du para-amidophénol, de la paraanisidine, etc. Les aldéhydes se combinant facilement aux substances renfermant le groupe AzH^2 et donnant, avec les amidophénols, des produits jaunes, on peut admettre que la lignine renferme un groupement aldéhydique.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet, théorique et pratique de la fabrication de l'alcool et des levures, par Gaston DEJONGHE, professeur à l'Institut industriel du Nord. Tome I. Un volume grand in-8° de 430 pages, avec 176 figures, chez Le Bigot, Frères, 68, rue Nationale à Lille. Prix des deux volumes, en souscrivant dès aujourd'hui, 30 fr. Après la publication du second volume, le prix sera porté à 40 fr. — C'est un traité complet de distillerie, dont M. Dejonghe a entrepris la publication, et, si l'on en juge par le premier volume paru actuellement, ce traité promet d'être, en effet, complet et fort intéressant.

Le premier volume comprend trois parties :

Dans la première, et en un certain nombre de chapitres, il étudie les composés organiques que l'on rencontre dans la fabrication de l'alcool et des levures : alcools monoatomiques de la série grasse et leurs dérivés ; alcools polyatomiques et leurs dérivés ; sucres et glucosides, polysaccharides par déshydratation ; alcools dérivant des carbures non saturés, matières albuminoïdes. Cette étude théorique est indispensable pour bien comprendre le travail des différentes matières susceptibles de fournir de l'alcool, de même que tous les phénomènes de la fermentation, de la distillation, de l'épuration et de la rectification.

La deuxième partie traite du travail de la betterave et des matières premières sucrées. On y trouvera des chapitres très documentés sur la nature et la composition de la betterave, sa préparation en vue de l'extraction du sucre ou du jus par macération et par diffusion. Toutes les phases de ces multiples opérations sont décrites avec détail et précision. La mélasse, le topinambour, la caroube sont l'objet de chapitres analogues.

La troisième partie est consacrée au travail des matières amylicées : préparation du malt, travail de la pomme de terre, étude de la saccharification, refroidissement des moûts, travail de la patate douce, travail des céréales, saccharification par les acides.

En somme, le premier volume traite de toute la partie de la distillerie qui précède la fermentation. Les opérations qui y sont décrites conduisent à l'obtention du moût, dont l'auteur étudiera la fermentation, puis la distillation dans le second volume.

Nous devons féliciter M. Dejonghe d'avoir écrit, sur ce sujet si intéres-

sant, une étude pleine de documents d'une grande valeur dans la pratique, étude que les chimistes consulteront avec fruit.

Les microorganismes de la fermentation, par A. JOERJENSEN, traduit par FREUND, 2^e édition française ; 1 vol. de 410 pages, avec 79 figures (Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine Dubois, Paris). Prix : 8 fr. — Ce livre est un exposé de la morphologie et de la biologie des microorganismes que l'on rencontre dans les fermentations.

« Je me suis proposé, dit l'auteur dans la préface, de donner, *sous une forme claire et précise, un aperçu général des connaissances acquises dans tout le domaine en question*, en tenant compte des différentes méthodes d'investigation, qui, par la suite, sont devenues importantes.

« Lorsqu'il est question des organismes de la fermentation et du rôle qui leur revient dans l'industrie, deux savants attirent tout particulièrement l'attention, à savoir, Pasteur, au début de la littérature, et Hansen, dans la littérature moderne. Mon livre ayant, avant tout, pour but de traiter de *l'état actuel de la science*, les travaux du laboratoire de Carlsberg sont naturellement appelés à prendre une large place dans cet exposé. Ainsi, les chapitres V et VI contiennent principalement une description exacte des recherches théoriques de Hansen sur les ferments alcooliques, des méthodes pour la culture pure et l'analyse de la levure alcoolique, ainsi qu'un aperçu sur l'emploi pratique de son système et sur les résultats obtenus par cette voie, dans les brasseries, distilleries et fabriques de levure pressée, dans la fermentation du vin de raisin et de fruits.

« J'ai fait également un rapide exposé des résultats théoriques et pratiques de l'application des ferments de culture pure dans les fermentations lactiques et autres analogues.

« Ce livre s'adresse, par conséquent, autant aux chimistes, botanistes et biologistes qu'aux ingénieurs qui s'occupent de ces branches de l'industrie. »

Le premier chapitre est relatif à la technique des recherches microscopiques et physiologiques, le second à l'analyse de l'air et de l'eau ; dans le troisième, l'auteur étudie les bactéries ; dans le quatrième, il étudie les moisissures ; dans le cinquième, les ferments alcooliques. Ce chapitre est développé avec soin, et les nombreuses figures originales qu'il renferme permettent de se rendre un compte exact des diverses formes qu'affectent les cellules de levures. Le sixième chapitre traite de l'application pratique des résultats des recherches scientifiques. Enfin, une bibliographie très complète termine cet ouvrage très instructif et très bien fait.

Essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau, par FLETCHER, traduit par MORINEAU ; 1 vol. de 175 pages (Baudry, éditeur, 45, rue des Saints-Pères). Prix du volume relié : 6 fr. — Ce petit volume est destiné aux ingénieurs chargés de faire des recherches dans les régions minières. Les méthodes qui y sont exposées leur permettent de se rendre facilement compte, non seulement de la nature des minerais, mais même, quand il s'agit de métaux précieux, de leur valeur. Le chalumeau devient ainsi, non seulement un instrument de diagnostic, mais un outil admirablement apte à faire des analyses quantitatives commerciales.

Pour le chimiste américain, le chalumeau est une machine soufflante qui lui sert à produire à volonté une atmosphère réductrice ou oxydante, suivant les besoins ; le creuset minuscule, ou coupelle, est un four où, grâce à l'addition de fondants bien choisis, il reproduit en quelques minutes toutes les opérations telles qu'elles se passent dans l'industrie. En un mot, avec son chalumeau et son creuset, il fait, pour ainsi dire, de la métallurgie infiniment petite, microscopique.

On conçoit très bien que, pour des minerais riches, quelle que soit leur nature, on puisse arriver, même en partant d'un poids relativement peu considérable, à obtenir un produit métallique faible, mais cependant pesable ; mais quand il s'agit de minerais d'or contenant seulement quelques grammes à la tonne, comment peser ces quantités d'autant plus petites que l'on est parti d'une masse initiale plus faible ?

L'incertitude dans la pesée des résultats obtenus est la cause d'erreurs la plus sérieuse dans les essais de métaux précieux ; mais comment emporter en expédition une balance de précision, fragile et d'une installation toujours délicate ?

Les Américains ont tourné la difficulté. Partant de ce principe que le bouton d'argent ou d'or obtenu sur la coupelle, au moyen du chalumeau, est mathématiquement sphérique, au lieu de peser ce bouton, ils mesurent son diamètre au moyen d'un instrument appelé « règle de Plattner » et, du diamètre, ils déduisent le volume, puis le poids de la sphère. Quand on s'astreint à se tenir dans certaines conditions d'essai, en tant que poids de matière employée, la règle, grâce au renvoi à un tableau, indique la teneur en onces par tonne, supprimant ainsi tous calculs.

Cette « règle de Plattner », ce moyen de peser avec précision les minuscules globules obtenus, a été le complément nécessaire, indispensable du chalumeau. Grâce à elle, le prospecteur peut, aujourd'hui, se rendre compte, en quelques minutes, de la valeur, en métaux précieux, des minerais en présence desquels il se trouve.

Il ne faut donc pas s'étonner du développement qu'a pris en Amérique l'étude des analyses quantitatives au chalumeau. Le chalumeau, à l'égal de la boussole, est devenu l'instrument inséparable du prospecteur.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Dosage du fer à ses différents états dans les minerais. — Le *Bulletin de l'Association belge des chimistes* du mois de décembre 1898, publiant le procès-verbal de la séance du 3 décembre 1898 de la section de Charleroi, signale la question suivante, qui a été posée par M. Lecoq, et qu'il nous semble intéressant de faire connaître à ceux de nos lecteurs qui seraient tentés de faire les recherches nécessaires pour la résoudre : *Ya-t-il un moyen de séparer et de doser le fer existant dans un minerai à l'état métallique, à l'état ferreux et à l'état ferrique ?*

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 10 novembre 1898 au 29 novembre 1898 (1).

- 282.937. — 11 novembre 1898. — **Compagnie parisienne des couleurs d'aniline.** — Procédé pour la fabrication d'oxy-anthraquinones et d'acides oxyanthraquinone-sulfoniques.
- 282.982. — 14 novembre 1898. — **Dauglas.** — Procédé d'extraction des acides silicique et fluosilicique purifiés des lessives obtenues par le lavage du graphite à l'aide de l'acide fluorhydrique.
- 282.064. — 15 novembre 1898. — **Delattre.** — Perfectionnements à l'épuration des eaux-vannes et particulièrement des eaux de rivières et cours d'eau avec récupération des sous-produits.
- 283.092. — 16 novembre 1898. — **Compagnie générale d'électricité; accumulateurs Pulois.** — Procédé de fabrication de l'acide stannique.
- 283.154. — 18 novembre 1898. — **Hilberg.** — Perfectionnements à l'électrolyse de la carnallite.
- 283.181. — 19 novembre 1898. — **Société Kalle et Compagnie.** — Procédé de préparation de l'acide p. diamido-diphénylaminomonocarbonique.
- 283.420. — 26 novembre 1898. — **Société R. Wedekind et C^o.** — Procédé de fabrication du bichromate de soude.
- 283.532. — 29 novembre 1898. — **Bischof.** — Perfectionnement dans les appareils à traiter la céruse.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

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.

JEUNE CHIMISTE, 30 ans, professeur de chimie dans Société d'enseignement, très au courant des analyses chimiques, demande emploi dans l'industrie ou dans un laboratoire.

JEUNE CHIMISTE, ex-élève de l'École de Nancy, demande emploi, de préférence dans l'industrie métallurgique.

JEUNE CHIMISTE, 28 ans, demande emploi.

A CÉDER UNE BALANCE d'essai BREWER, sensible au dixième de milligramme. — S'adresser à M. Rocques, 14, avenue Laumière, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & C^o.

TRAVAUX ORIGINAUX

Observations sur le dosage de l'azote par le procédé de Kjeldahl.

Par MM. L. MAQUENNE, Professeur au Muséum d'Histoire naturelle,
et E. ROUX, Assistant au Muséum d'Histoire naturelle.

L'étude systématique que nous avons faite du procédé Kjeldahl, en vue de rechercher les meilleures conditions de son application, nous a conduits à quelques observations et à une modification de détail qu'il nous a paru intéressant de faire connaître, étant donné l'emploi si répandu de ce procédé de dosage de l'azote.

I. — Un certain nombre de variantes ont été apportées à la façon dont on doit procéder à l'attaque par l'acide sulfurique de la matière sur laquelle doit porter le dosage. Il nous a paru que la méthode la plus rapide est celle qui consiste à favoriser l'action de l'acide par l'addition de mercure, en même temps qu'on ajoute un peu de sulfate de potasse pour élever le point d'ébullition.

Le dosage s'effectue sur 0 gr. 5 à 1 gr. de matière, qui, le cas échéant, n'a pas besoin d'être pulvérisée (on peut doser l'azote directement sur des graines entières). On ajoute 3 gr. de sulfate de potasse et 0 gr. 5 de mercure, mesuré avec une pipette fine, jaugée à cet effet.

Il importe de ne pas considérer l'attaque comme terminée, lorsque la liqueur est limpide et incolore. L'ébullition doit être prolongée une demi-heure après ce moment, ainsi que Kjeldahl lui-même l'a fait observer.

Les chiffres qui suivent montrent l'importance des pertes qui peuvent résulter de la négligence de cette précaution :

Matières analysées	Aspect du liquide après l'attaque	Azote trouvé 0/0	
		Kjeldahl	Chaux sodée
Tourteau de colza	Limpide, jaune-paille, (1 h. 1/2).	6.72	} 6.87
	Décoloré 2h.	6.73	
	Ebullition prolongée 1/2 heure.	6.84	
Poudre de corne	Décoloré	14.05	} 14.30
	Ebullition prolongée 4 heures.	14.31	
Sang desséché	Limpide, jaune-paille.	7.30	} 7.78
	Ebullition prolongée 4 heures.	7.73	

II. — Avant de procéder à la distillation, on doit éliminer le mercure, afin d'empêcher la formation ultérieure de combinaisons ammonio-mercuriques, difficilement décomposables par les alcalis, et d'assurer, par suite, le libre dégagement de l'ammoniaque.

On a l'habitude d'employer, à cet effet, le sulfure de sodium, qu'on ajoute en léger excès à la soude qui doit alcaliniser la liqueur.

L'emploi du sulfure de sodium offre cependant certains inconvénients, qui ont été déjà l'objet de nombreuses remarques ; le plus fréquent est la production de corps sulfurés volatils, entre autres l'acide sulfhydrique, qui distillent en même temps que l'ammoniaque et gênent le titrage final, surtout lorsqu'on l'effectue, comme d'habitude, en présence du tournesol. Un autre, sur lequel on n'a pas encore, à notre connaissance, appelé l'attention, résulte de la solubilité du sulfure mercurique dans les sulfures alcalins ; la précipitation reste incomplète, et, dès lors, rien ne s'oppose à ce qu'il se reforme des composés ammoniés, semblables ou identiques à ceux que l'on se proposait de détruire.

Ces inconvénients sont surtout manifestes lorsqu'on ajoute le sulfure de sodium au dernier moment, dans la liqueur alcalinisée, au lieu de l'ajouter après l'avoir préalablement mélangé à la lessive de soude.

En présence de ces faits, nous avons pensé qu'il serait préférable d'effectuer la séparation du mercure en liqueur acide, alors que ses combinaisons ammoniacales n'existent pas encore, et d'amener immédiatement ce métal sous une forme telle qu'il résiste à toutes les opérations subséquentes, sans se redissoudre et sans dégager aucun produit volatil autre que l'ammoniaque ou la vapeur d'eau.

Nous y avons réussi en remplaçant le sulfure par l'hypophosphite de sodium, qui précipite le métal à l'état libre et d'une façon absolument complète.

La liqueur sulfurique étendue est versée, sans tarder, dans le ballon de distillation, et, dans ce liquide encore très chaud, on introduit 1 gramme d'hypophosphite, mesuré approximativement dans une cuillère métallique, puis on agite. La précipitation du mercure s'effectue d'une façon presque instantanée. Si elle tardait à se produire, on la provoquerait en chauffant un peu, vers 60-70 degrés.

Cela fait, il ne reste, comme dans le mode opératoire habituel, qu'à refroidir le ballon avant d'y introduire la soude.

Les résultats sont exacts, souvent un peu plus forts que lorsqu'on emploie le sulfure de sodium ; ils sont en général identiques à ceux que donne la chaux sodée.

On en jugera par le tableau suivant, dans lequel nous avons réuni quelques dosages comparatifs, effectués sur des substances d'origine végétale ou animale, de richesse très différente.

Matières analysées.	Procédé Kjeldahl		Chaux sodée
	Hypophosphite	Sulfure	
Tourteau de coton.....	4.45	4.39	4.48
Tourteau de colza.....	6.84	6.70	6.87
Farine de blé.....	1.86	1.89	1.91
Farine de fêverolles.....	5.24	»	5.29
	5.25		
Poudre de corne.....	14.31	14.12	14.30
	14.28	14.11	
Sang desséché.....	7.73	7.69	7.78
	7.78	7.79	

III. — Pour régulariser l'ébullition pendant la distillation, on emploie souvent des fragments de planure de zinc, qui, en présence de la soude en excès, donnent un dégagement continu d'hydrogène. Le zinc doit être absolument proscrit, à cause de la facilité avec laquelle il réduit les nitrates.

Il est préférable d'employer la pierre ponce, mais après l'avoir purifiée par calcination à l'air. Elle ne doit pas être employée en fragments, car ceux-ci surnagent, mais pulvérisée suffisamment pour que la poudre tombe au fond du ballon et y crée l'atmosphère intérieure qui provoque l'ébullition sans secousses.

Enfin, il va sans dire que tous les réactifs dont on se sert doivent être essayés à blanc : nous avons trouvé jusqu'à 3 millig. 65 d'azote ammoniacal dans 20 centimètres cubes d'un acide sulfurique pur du commerce.

Nous ferons remarquer, à ce propos, qu'il est à peu près impossible d'établir avec certitude la valeur de la correction qu'il faut faire subir au résultat final, lorsqu'on se sert du zinc ou de la pierre ponce non calcinée, car la proportion d'ammoniaque qui se produit de ce chef, pendant l'ébullition, est variable avec le temps et avec l'alcalinité de la liqueur, c'est-à-dire avec la proportion d'acide, nécessairement variable, qui reste dans le ballon après l'attaque sulfurique.

On trouvera, dans le tableau suivant, quelques indications relatives à ces différentes causes d'erreur.

Nature du liquide distillé	Azote trouvé
	milligr.
90 cc. soude à 36 degrés, eau et planure de zinc.....	0.560
90 cc. soude, eau et ponce ordinaire	0.160
90 cc. soude, eau et ponce calcinée.....	0.065
Comme le précédent, plus 20 cc. SO ⁴ H ² et 2 gr. SO ⁴ K ² ..	0.091
Comme le précédent, plus 0 gr. 75 SO ⁴ H ² et 1 gr. Na ² S..	0.124

On voit qu'avec de bons réactifs, la correction peut s'abaisser jusque vers un dixième de milligramme, ce qui est négligeable

dans la pratique, mais il ne faut pas perdre de vue qu'elle a des origines multiples, que, chacun des corps que l'on introduit dans le mélange y contribue pour une part qu'il est impossible de prévoir à l'avance, et enfin qu'elle peut être en partie contrebalancée par des dégagements de gaz, tels que l'anhydride carbonique ou l'hydrogène sulfuré, à ce point que, dans certains cas particulièrement défavorables, on trouve, à la fin de l'opération, que la liqueur sulfurique titrée est plus fortement acide (au tournesol) qu'au début : la correction est devenue négative.

Cet effet s'observe lorsqu'on fait usage de lessive de soude ancienne ou mal caustifiée, chargée de carbonate.

Il est facile d'y remédier par l'artifice suivant, qui nous a réussi, même avec des lessives profondément altérées : on étrangle très légèrement vers sa base le col du ballon à distillation, ou bien, ce qui est encore plus simple, on y pratique deux petites soufflures intérieures ; on introduit le liquide acide ; on fait glisser dans le col, à frottement doux et jusqu'aux soufflures formant arrêt, un petit cylindre en toile de fer rempli de pierre ponce calcinée en grains ; enfin, on verse doucement la lessive alcaline et on termine comme d'ordinaire.

La soude, imprégnant au passage la pierre ponce, retient tous les gaz acides qui se dégagent au début de la chauffe, et cela, jusqu'au moment où les eaux de condensation qui s'écoulent du serpentín la ramènent dans le ballon.

L'efficacité de ce mode opératoire est établie par les chiffres suivants, qui ont été trouvés dans des expériences faites sur un liquide renfermant 20 centimètres cubes d'acide sulfurique, 0 gr. 5 de mercure, autant de sulfure de sodium, 90 centimètres cubes de lessive de soude à 36 degrés et enfin une quantité d'eau suffisante.

Le liquide recueilli à la distillation, sans panier à ponce, dans le cas de la soude très carbonatée, exhalait nettement l'odeur de l'acide sulfhydrique.

Qualité de la lessive	Valeur de la correction	
	Sans panier	Avec panier
	mgr.	mgr.
Très carbonatée.....	- 1.30	+ 0.24
Moyennement carbonatée.	+ 0.34	+ 0.48
Sensiblement pure.....	+ 0.40	+ 0.44

Nous sommes persuadés que ce petit dispositif peut être utilisé avec profit lorsqu'on ne dispose que de lessive de soude très impure.

IV. — On se fait une idée très exagérée du temps nécessaire au dégagement de la totalité de l'ammoniaque. Lorsque l'attaque sulfurique a été prolongée assez longtemps pour que tout l'azote ait pris sa forme définitive, une demi-heure est amplement suffisante ; dans ces conditions, il distille environ 45 cc. de liquide.

Le tableau suivant indique la quantité d'azote ammoniacal recueilli aux différentes phases d'opérations fractionnées à dessein, en vue de connaître la vitesse du dégagement gazeux.

Phases de la distillation	Sang desséché				0 gr. 5 sulfate d'ammoniaque commercial	
	Attaque complète (1 gr.)		Attaque incomplète (0 gr. 5)		Hypoph.	Sulfure
	Hypoph.	Sulfure	Hypoph.	Sulfure		
	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.
1 ^{er} quart d'heure...	77.44	77.76	36.43	36.10	104.00	104.00
2 ^e —	0.49	0.49	0.33	0.20		
3 ^e —	0.00	0.00	0.00	0.00		
Total.....	77.30	77.95	36.76	36.30	104.00	104.00

V. — L'indicateur qui nous a toujours paru le plus sensible est le tournesol, surtout en s'astreignant à n'employer, pour le titrage, que des solutions de potasse exemptes de carbonate, qui peuvent être avantageusement additionnées de chlorure de baryum.

L'erreur que l'on peut commettre dans l'estimation du virage est, dans ce cas, inférieure à un dixième de centimètre cube, pour une liqueur demi-décime renfermant 3 gr. de potasse pure du commerce par litre ; c'est une précision que l'on ne saurait atteindre ni avec l'orangé ni avec la phtaléine du phénol.

D'autre part, la substitution, conseillée par Kjeldahl, d'un dosage iodométrique à l'essai alcalimétrique ordinaire ne nous a pas semblé offrir les mêmes garanties d'exactitude que le mode opératoire dont nous venons de parler.

Recherches sur la présence de l'alcool méthylique dans les liqueurs naturelles ou composées et sur la formation des acétals dans les liqueurs.

Par M. A. TRILLAT.

Il était intéressant de se rendre compte si la méthode de recherche de l'alcool méthylique que j'ai publiée précédemment (1) pouvait être utilisée pour la résolution de la question plusieurs fois controversée de l'existence de cet alcool à l'état naturel dans certaines liqueurs. En deuxième lieu, cette méthode,

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 294 et 1899, p. 42.

qui ne visait que l'analyse de l'alcool éthylique, pouvait-elle devenir applicable aux divers spiritueux du commerce ? Je rappellerai que le principe de cette méthode consiste à oxyder l'alcool et à condenser les produits d'oxydation avec la diméthylaniline.

Il se forme, en présence de l'alcool méthylique, le dérivé tétraméthylé du diphénylméthane, qui donne, par oxydation au moyen du bioxyde de plomb, en présence de l'acide acétique, une magnifique coloration bleue, stable à la chaleur.

Etude préalable. — Une première étude s'imposait : c'était celle consistant à rechercher si les liqueurs naturelles ou composées, telles que les eaux-de-vie, rhums, absinthes, amers, etc., peuvent contenir des éthers ou des essences susceptibles de donner des produits de condensation avec la diméthylaniline. Les divers composés volatils qui constituent l'arôme, tels que les formiates et les dérivés cœnanthylques, auraient pu, sous l'influence de l'oxydation, régénérer des résidus méthyléniques donnant des réactions colorées avec la diméthylaniline.

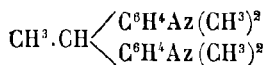
Je me suis procuré des liqueurs naturelles ou composées, en m'entourant de toutes les garanties d'authenticité nécessaires.

10 cc. de chaque liqueur ont été additionnés de 1 cc. de diméthylaniline soigneusement rectifiée et de 1 cc. d'acide sulfurique au 1/10.

Le liquide, renfermé dans un ballon hermétiquement bouché, a été chauffé au bain-marie pendant trois heures. L'excès de diméthylaniline a été chassé, et j'ai soumis ensuite le liquide à l'oxydation par le bioxyde de plomb, en présence de l'acide acétique.

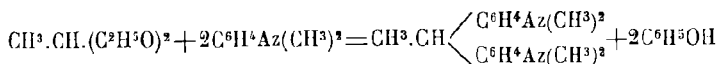
La partie de gauche du tableau de la page 152 indique les résultats obtenus.

Ainsi que le démontre ce tableau, plusieurs liqueurs ont donné une coloration bleue ou verte, dans certains cas, mais aucune de ces colorations ne résiste à la chaleur. La coloration bleue instable, obtenue par la simple condensation d'un spiritueux avec la diméthylaniline, correspond, d'après mes recherches, à la formation de la base



provenant de la combinaison de deux molécules de diméthylaniline avec 1 molécule d'aldéhyde acétique.

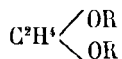
Elle est donc l'indice de la présence, dans la plupart des spiritueux, de dérivés aldéhydiques de la classe des acétals, qui se sont combinés avec la diméthylaniline d'après l'équation suivante :



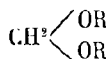
La constatation de la formation de cette base est extrêmement intéressante, car elle me permettra, dans un travail ultérieur, d'aborder l'étude de la formation des bouquets dans les vins et liqueurs. Il existe des méthodes, comme celle que M. Rocques a récemment publiée, qui permettent de doser l'aldéhyde acétique libre dans les spiritueux; mais on a peu cherché jusqu'ici à doser l'aldéhyde qui s'est combiné à l'état d'acétal.

L'inspection du tableau suivant démontre que les vieux cognacs, mieux étherifiés, sont plus riches en produits de la classe des acétals que les eaux-de-vie de même provenance, mais de fabrication récente. J'ai constaté, d'autre part, que ceux-ci sont plus riches en aldéhyde acétique libre, alors que les vieux cognacs ne contiennent que leurs dérivés. Cette observation permet d'acquérir la notion de la transformation de l'aldéhyde en acétals, et la réaction que j'ai indiquée permet de suivre, d'une part, la disparition de l'aldéhyde acétique libre, et, d'autre part, la formation des acétals.

On peut donc conclure que certains spiritueux contiennent des acétals



provenant de la combinaison de l'aldéhyde acétique avec l'alcool éthylique, tandis que ces acétals à fonction méthylénique



ne se sont trouvés dans aucune des liqueurs que j'ai examinées.

Pour mieux préciser l'étude de la question, j'ai préparé un certain nombre de mélanges d'alcool et d'eau, additionnés, en proportions variables, des produits suivants : acide acétique, acide tartrique, acide formique, formiate d'éthyle, acétate d'éthyle, dérivés cœnanthyliques.

En suivant les indications de la méthode, je n'ai trouvé, dans aucun cas, la réaction caractéristique correspondant à la formation de la base dérivée du méthane.

Par conséquent, les arômes naturels des spiritueux, ainsi que les produits ajoutés comme bouquet, n'exercent aucune influence sur la marche de la réaction.

Recherche de l'alcool méthylique à l'état naturel dans les liqueurs. — La présence de l'alcool méthylique à l'état libre dans certaines

Tableau résumant les essais

Nature des échantillons	Nombre d'échantillons	Essai de condensation directe	Essais comparatifs selon la méthode	
			Types	Après addition de $\frac{1}{500}$ d'alcool méthylique
Rhum Jamaïque, 40 ans.....	3	Coloration bleue instable	Rien	Tous ces échantillons ont donné une coloration bleue stable
Rhum blanc, même provenance.....	2	Coloration bleue instable	id.	
Rhum Martinique, 8 ans.....	4	Coloration bleue instable	id.	
Rhum blanc, 8 ans.....	2	Rien	id.	
Rhum jeune.....	6	2, Coloration bleue instable	id.	
Rhum français.....	5	1, Coloration bleue instable	id.	
Vieux cognac.....	5	3, Coloration bleue instable	id.	
Fin bois vieux à 46°.....	3	Coloration bleue instable	id.	
Fin bois à 66°.....	3	Rien	id.	
Marc de Bourgogne.....	5	id.	id.	
Marc du Midi.....	43	id.	4, Coloration bleue stable	
Eau-de-vie de lie.....	3	id.	Rien	
Absinthe oxygénée.....	2	Coloration bleue instable	id.	
Absinthe non oxygénée.....	5	Rien	id.	
Kirsch.....	9	id.	id.	
Amer.....	3	id.	id.	
Anisette.....	2	id.	id.	
Kummel.....	1	id.	id.	
Coraçao.....	4	id.	id.	
Liqueurs inférieures.....	45	id.	3, Coloration bleue instable	
Total.....	96			

liqueurs naturelles et dans certains végétaux et fruits a déjà fait l'objet de plusieurs travaux.

Gutreit a signalé la présence de l'alcool méthylique dans plusieurs fruits d'ombellifères. On pourrait donc s'attendre, ainsi que le fait remarquer M. Prinssen Gœrlitz (1) à le rencontrer dans les liqueurs, dans la composition desquelles entrent les graines d'anis ou de cumin.

M. Maquenne a indiqué l'existence de quantités notables d'alcool méthylique dans des plantes ; il a isolé 10 gr. de cet alcool de 34 kilog. d'herbe, et 8 gr. de 100 kilog. de maïs. Toutefois, l'alcool méthylique n'a plus été retrouvé après la fermentation.

La liqueur la plus intéressante à examiner, au point de vue de la recherche de la présence de l'alcool méthylique à l'état libre, est certainement le rhum.

Je me suis procuré des échantillons authentiques de rhums de provenance de la Martinique et de la Jamaïque. Parmi ces échantillons, les uns étaient de fabrication relativement récente, les autres de fabrication très ancienne ; à ces produits, j'ai ajouté des rhums de fabrication française de bonne qualité.

Le résultat des expériences a été très net : aucun rhum n'a donné naissance à la coloration bleue. Des essais comparatifs, faits en ajoutant 1/500 d'alcool méthylique à ces rhums, ont donné très nettement la réaction.

Ces résultats sont tout à fait concordants avec ceux qui ont été obtenus par Prinssen Gœrlitz et montrent que le rhum authentique ne contient pas d'alcool méthylique.

J'ai ensuite expérimenté sur toute une série de liqueurs naturelles et composées, choisies parmi les marques les plus estimées.

Les expériences ont porté sur 96 échantillons. Je n'ai pu constater la présence de l'alcool méthylique dans aucune liqueur, sauf dans l'eau-de-vie de marc.

Sur 20 échantillons d'eau-de-vie de marc, j'en ai trouvé 4 qui ont donné nettement la réaction caractéristique de l'alcool méthylique et qui provenaient du département du Gard.

Il serait désirable de répéter ces essais sur un grand nombre d'eaux-de-vie de marc et de se rendre compte si la présence de l'alcool méthylique est due à une distillation mal conduite, poussée trop loin, ou s'il préexiste dans les principes des pulpes et du marc lui-même. En tous cas, la présence de l'alcool méthylique dans les marcs n'est pas générale.

(1) *Bull. de l'Assoc. des chimistes de sucrerie et de distillerie*, 1895, p. 1155.

La conclusion à tirer de ces essais est que les liqueurs naturelles ou composées ne contiennent pas d'alcool méthylique ni de produits susceptibles de régénérer le résidu méthylénique dans les conditions indiquées par la méthode.

Il en résulte que la constatation de la présence de l'alcool méthylique, dans les liqueurs du commerce, doit-être considérée comme une fraude.

Cette fraude ne paraît pas être actuellement très répandue ; car, sur quinze prélèvements de liqueurs faits dans des débits de bas étage, je n'en ai trouvé que trois qui aient donné nettement la réaction de l'alcool méthylique.

L'un d'eux correspondait à un alcool contenant 15 p. 100 d'alcool dénaturé. Ces résultats sont exposés dans le tableau de la page 152.

Recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux

PAR M. A. TRILLAT.

Le procédé de recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique doit être légèrement modifié, lorsqu'il s'agit de liqueurs et de spiritueux. On peut procéder de la manière suivante :

50 cc. du produit à essayer sont étendus de la même quantité d'eau et additionnés de 8 à 10 gr. de chaux éteinte.

Dans le cas d'absinthe ou de liqueurs contenant des essences précipitables par l'eau, on filtre préalablement le liquide étendu d'eau sur une couche de noir, afin de séparer la majeure partie de l'essence.

On distille au moyen d'un appareil à boules ordinaire, et on recueille les 25 premiers cc., que l'on étend à 150 cc. avec de l'eau, après avoir ajouté 70 cc. d'acide sulfurique au 1/5.

Pour oxyder, on met dans le mélange 30 gr. de bichromate de potasse pulvérisé, et on l'abandonne pendant environ une heure. On distille dans un ballon de 200 cc. à col peu élevé (1).

On rejette les 25 premiers cc., qui passent à une température relativement basse et qui contiennent beaucoup d'aldéhyde acéti-que ; on continue de distiller jusqu'à ce que le volume recueilli soit d'environ 100 cc.

Pour faire la condensation, on verse 50 cc. du liquide recueilli

(1) J'ai indiqué dans une note précédente (*Annales de chimie analytique*, 1898, p. 294, et 1899, p. 42) les précautions à prendre pour assurer la bonne marche de l'analyse. Je tiens encore à signaler que le bioxyde de plomb destiné à l'oxydation contient quelquefois des hypochlorites alcalins : il est dans ce cas indispensable de le purifier par lavages.

dans un flacon en verre de petite capacité, et 1 cc. de diméthylaniline soigneusement rectifiée. On mélange, on bouche le flacon et on le place dans un bain marie à une température d'environ 70 à 80 degrés, pendant trois heures, en ayant soin d'agiter trois ou quatre fois. Le liquide ayant été ensuite rendu franchement alcalin par l'addition de 1 cc. de lessive de soude, on distille pour chasser l'excès de diméthylaniline.

En général, en distillant goutte à goutte, il ne reste plus de diméthylaniline après les 25 premiers cc. recueillis. Il est bon de s'en assurer, sa présence pouvant gêner la réaction ultérieure.

L'oxydation est effectuée de la même manière que cela a été indiqué pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

On acidule le résidu du ballon avec l'acide acétique (environ 10 cc.), et on en verse dans un tube à essai. L'oxydation se fait au moyen du bioxyde de plomb finement pulvérisé, en suspension dans l'eau distillée (environ 2 grammes dans un litre). On laisse tomber dans le tube à essai 4 à 5 gouttes de ce liquide : il se forme immédiatement une coloration bleue, lorsque la liqueur essayée contient de l'alcool méthylique.

Toutefois, il est nécessaire de ne faire l'observation qu'après avoir porté le contenu du tube à l'ébullition, après l'addition du bioxyde de plomb.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, les réactions colorées qui pourraient être produites accidentellement sont détruites par la chaleur, tandis que la réaction colorée provenant de l'alcool méthylique augmente d'intensité.

L'absence de coloration est l'indice de l'absence de l'alcool méthylique ; la présence de cet alcool est indiquée par une belle coloration bleue franche, analogue au bleu de la liqueur de Fehling.

Pour faire des dosages, on procédera par comparaison et par voie colorimétrique, comme cela a été indiqué à propos de l'alcool éthylique (1).

(1) La méthode que je viens d'indiquer demande peu de matériel et, somme toute, peu de temps. Elle est encore susceptible de plusieurs améliorations que je ferai connaître au fur et à mesure. La formation de la base tétraméthylée qui donne la coloration bleue pourrait être encore obtenue en provoquant la formation de la diéthylaniline et de la diméthylaniline, que l'on condenserait avec l'aldéhyde méthylique. Mais cette méthode semble devoir être beaucoup plus longue et inapplicable, par suite de la présence du dérivé de la diéthylaniline, qui peut fournir la même coloration bleue.

Réaction colorée pour caractériser la présence de l'alcool méthylique

PAR M. E. JANDRIER.

MM. Mulliken et Scudder ont signalé récemment, dans l'*American Chem. Journ.*, le procédé suivant, pour déceler l'alcool méthylique :

Dans le liquide à analyser, refroidi, on plonge à plusieurs reprises une spirale de cuivre chauffée au rouge et superficiellement oxydée dans la flamme d'un Bunsen. L'alcool méthylique est ainsi transformé en aldéhyde formique, qu'on caractérise au moyen de la réaction colorée qu'elle donne en présence de la résorcine par addition d'acide sulfurique.

Le moyen d'oxydation proposé par les auteurs ne manque pas d'élégance et présente l'avantage de pas souiller le liquide à analyser, mais la réaction fournie par la résorcine n'est pas caractéristique de l'aldéhyde formique ; l'acroléine à 1/10000 donne une réaction presque semblable, et des traces de furfurool donneraient une coloration suffisante pour masquer des quantités relativement considérables de méthanal.

L'acide gallique, qui, de même que la résorcine, a été proposé par MM. Barbet et Jandrier (1), est d'une sensibilité bien plus grande et présente l'avantage de ne pas fournir de réactions colorées avec les autres aldéhydes.

Réaction colorée pour différencier le chlorhydrate de métaphénylènediamine du chlorhydrate de paraphénylènediamine

PAR M. L. CUNIASSE.

Lorsque, dans l'analyse des alcools, on traite par le chlorhydrate de métaphénylènediamine, dans le but de fixer les aldéhydes, avant de procéder au dosage des alcools supérieurs, on remarque que, sous l'action de ce réactif, l'alcool prend une coloration jaune dichroïque, d'autant plus intense que cet alcool est plus riche en aldéhydes.

Nous avons songé à utiliser cette réaction, préconisée du reste par Wendisch pour la recherche des aldéhydes, afin de différencier le chlorhydrate de métaphénylènediamine du chlorhydrate de paraphénylènediamine.

Pour cela, nous avons complètement renversé le mode opératoire.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 325.

toire indiqué, et, après avoir vérifié l'action du nouveau réactif sur le chlorhydrate de paraphénylènediamine, nous recommandons le procédé suivant : le réactif se compose d'une solution d'aldéhyde acétique à 1 p. 100 environ dans l'alcool à 50°, additionné de quelques gouttes d'acide acétique.

Si, à une solution aqueuse de chlorhydrate de métaphénylènediamine, on ajoute quelques gouttes de ce réactif, on constate, après avoir chauffé, et après avoir laissé refroidir, une superbe coloration jaune, avec fluorescence verte très accusée et fort sensible.

Dans les mêmes conditions, le chlorhydrate de paraphénylènediamine donne une coloration rouge orangée, sans aucune trace de fluorescence.

Analyse de la chicorée

PAR M. JULES WOLFF.

La chicorée du commerce est le produit de la torréfaction de la racine du *Cichorium intybus* ; elle joue un rôle important dans l'alimentation populaire, et c'est par millions de kilogrammes qu'elle est livrée chaque année à la consommation.

Il a été fait de nombreux, mais infructueux essais, dans le but de déterminer la constitution chimique de ce succédané du café. Ces insuccès m'ont amené à rechercher les principaux éléments renfermés dans la pulpe de chicorée fraîche (racine verte) et à les suivre dans les transformations successives que leur font subir la dessiccation et la torréfaction. J'ai pu ainsi mettre en lumière quelques faits intéressants.

M. G. Black, fabricant de chicorée à St-Olle, près Cambrai, à qui je m'étais adressé pour avoir quelques échantillons de provenance authentique, s'est empressé d'accéder à mon désir et m'a fait un envoi de racines vertes, touraillées et torréfiées, provenant de la même récolte (fin octobre). Je tiens à le remercier ici de son extrême amabilité. Je me suis procuré, en outre, de la racine de chicorée sauvage des environs de Paris. La différence de poids et de volume, entre ces deux racines de provenance différente, était considérable, tandis que leur teneur en inuline était presque identique. Le poids moyen d'une racine améliorée de M. Black était de 325 grammes, alors que l'autre en pesait 30 à peine.

La pulpe de chicorée ne renferme pas d'amidon, mais elle contient une forte proportion d'inuline [6 (C⁶ H¹⁰ O⁵) + H²O] (Kilian). D'après Lesœur et Morelle, le pouvoir rotatoire de l'inuline est

$[\alpha]_D = 36^{\circ}57$. Je doute fort que le sucre signalé dans la racine de chicorée par quelques auteurs soit du saccharose, et les faibles proportions de sucre réducteur qu'on observe paraissent être du lévulose, provenant de la transformation d'une petite quantité d'inuline.

Le tannin, la résine, les huiles essentielles et le principe amer n'étant contenus dans cette pulpe qu'en minime proportion, nos analyses ont porté sur :

Racine verte	Racine touraillée	Racine torréfiée
Eau	Eau	Eau
Inuline	Inuline	Inuline
Matière réductrice (probablement lévulose)	} Mat. réductrice.	} Lévulose
Mat. azotées totales .		
Cellulose		Caramels
Matière grasse		Mat. azotées totales — solubles
Cendres		Cellulose
Acidité		Matière grasse
		Matière résineuse
		Mat. solubles à l'eau
		Cendres.

Recherches sur l'inuline contenue dans la chicorée. — Afin de nous rendre compte si l'hydrate de carbone renfermé dans la pulpe de chicorée est réellement de l'inuline, nous avons retiré ce produit des racines vertes du *Cichorium intybus* et nous l'avons soumis à l'analyse. A cet effet, nous avons chauffé 100 gr. de pulpe râpée, dans une capsule en porcelaine, avec environ 1 litre d'eau, en ayant soin d'ajouter quelques grammes de carbonate de chaux, afin d'empêcher la transformation d'une partie de l'inuline en lévulose. Après avoir porté le liquide à l'ébullition et l'avoir maintenu ainsi pendant dix minutes, nous filtrons à la trompe et nous évaporons au bain-marie le liquide filtré, de manière à le réduire à 100 ou 200 cc. ; nous ajoutons environ 8 volumes d'alcool à 90°. Le précipité abondant qui se forme est recueilli sur un entonnoir ; on filtre et on lave à la trompe ; le lavage se fait à l'alcool d'abord, puis à l'eau. Le précipité est de nouveau redissous à chaud dans le minimum d'eau ; on reprécipite par l'alcool comme plus haut ; le précipité est recueilli et lavé comme la première fois, puis de nouveau redissous dans le minimum d'eau. Après avoir ajouté du noir, on filtre et on ajoute encore de l'alcool comme précédemment. L'inuline se précipite alors

sous forme d'une poudre blanche cristalline ; enfin, on filtre et on lave. La matière, après avoir été séchée entre des feuilles de papier à filtre, est placée pendant 24 heures sur SO_4H^2 dans le vide et pendant 24 heures à l'étuve à 110 degrés.

Nous avons pesé dans un petit flacon, bouché à l'émeri et taré, 2 gr. 30 de la substance ainsi obtenue exempte d'humidité. Après dissolution dans 100 cc. environ d'eau distillée (dissoudre à 90 degrés et laisser refroidir, compléter à 100 cc., puis filtrer, si c'est nécessaire), la lecture directe au polarimètre, dans le tube de 20 cm., nous a donné $-5^{\circ}6$ (en degrés saccharimétriques), ce qui représente 1 gr. 65 d'inuline, en admettant, pour cette substance, le pouvoir rotatoire de $-36^{\circ}5$. Afin de nous assurer que l'inuline ainsi préparée ne renfermait aucune matière réductrice, nous avons fait un essai à la liqueur de Fehling, qui, selon nos prévisions, a été négatif.

Nous avons ensuite pratiqué l'inversion sur la même liqueur, en chauffant 50 cc. de celle-ci avec 5 cc. d' HCl , pendant vingt minutes, entre 69 et 70 degrés. La lecture au polarimètre, correction faite, fut de $-16,5$ à 22 degrés 7 ; le pouvoir rotatoire du lévulose étant, à cette température, de $-94^{\circ}6$ (d'après la formule $\alpha = -100 + 0,7(t-15)$, où t représente la température de la liqueur au moment de la lecture), 1 gr. de lévulose dans 100 cc. d'eau déviara de $-8^{\circ}6$. Une déviation de $-16^{\circ}5$ représentera donc 1 gr. 92 de lévulose. Pour avoir la quantité correspondante d'inuline, il suffit de retrancher $1/10$, ce qui fait $1,92 - 0,19 = 1,73$ d'inuline.

La lecture directe nous a donné 1,65 d'inuline (d'après la déviation). Après inversion de cette liqueur, nous trouvons 1 gr. 73 d'inuline (d'après la déviation).

Le titrage à l'aide de la liqueur de Fehling donne 2 gr. 4 de lévulose, ce qui correspond à 2 gr. 2 d'inuline (le poids moléculaire du lévulose étant 180, et celui de l'inuline, 162).

Nous avons fait un second essai sur l'inuline extraite des racines touraillées, et en opérant comme plus haut. Avec 3 gr. 30 d'inuline sèche, la lecture directe nous a donné $-9^{\circ}1$, ce qui correspond à 2,67 d'inuline.

Après inversion, nous trouvons à la lecture, correction faite, $-26^{\circ}3$ à 19 degrés 5. Or, 1 gramme de lévulose, à cette température, dévie de $-8^{\circ}9$. D'où $26,3 : 8,9 = 2,95$ de lévulose ou 2,66 d'inuline. La liqueur cupro-potassique donne 3,30 d'inuline.

Il paraît donc résulter de ces analyses : 1° Que, dans la racine fraîche, comme dans la racine touraillée, les hydrates de car-

bons extraits sont de même nature, et que la dessiccation ne les a point altérés.

2° Que ces substances sont constituées en majeure partie par de l'inuline, ainsi que cela ressort de l'examen polarimétrique.

Nous voyons, en outre, que l'inuline préparée par nous renferme encore une petite proportion d'impuretés ; celles-ci sont dues, en partie, aux matières protéiques solubles, entraînées au moment de la précipitation par l'alcool, et, en partie, à une faible quantité d'une autre substance qui n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et qui ne réduit pas la liqueur bleue ; cette substance accompagne toujours l'inuline, en plus ou moins grande proportion, dans les tubercules ou racines des synanthérées ; d'où le nom de synanthrose ou lévuline (le *dahlia variabilis*, les tubercules de *topinambour* en renferment des quantités variables. Le jus exprimé de cette dernière racine en renferme de 8 à 12 p. 100).

Par l'ébullition avec les acides étendus, la synanthrose se double en dextrose et lévulose.

L'analyse de trois échantillons d'inuline (soi-disant pure) de provenances diverses nous a donné les résultats suivants :

Quantité d'inuline employée.....	4 gr. 819	2,885	2,043
Humidité.....	11,4 p. 100	12,9 p. 100	11,6 p. 100
Volume de la solution aqueuse...	100 cc.	100 cc.	100 cc.
Déviations { déviations.....	— 2°5	— 7°4	— 5°4
avant inversion { température...	— 12°3	— 13°	— 21°3
Déviations { déviations.....	— 6°6	— 20°35	— 13°9
après inversion { température...	14 degrés 5	15 degrés	18 degrés
Inuline calculée d'après le pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling.....	79,7 p. 100	81,8 p. 100	74,8 p. 100
Inconnu (probablement de la synanthrose).....	8,9 p. 100	5,3 p. 100	13,6 p. 100

Les écarts constatés entre la quantité pesée et la quantité trouvée proviennent, sans nul doute, d'une certaine proportion de lévuline ou synanthrose qui n'a pu être complètement éliminée (1).

ANALYSE DES RACINES VERTES AMÉLIORÉES.

Le poids moyen d'une racine est de 325 gr. Elle rappelle, par son aspect, la betterave à sucre. L'iode ne donne pas la réaction de l'iodure d'amidon. Nous avons pesé exactement 2 fois 16 gr. 19 de pulpe fraîchement rapée, et, après l'avoir introduite dans un ballon jaugé de 200 cc., nous y avons ajouté un peu de carbonate de

(1) L'inuline, bien que n'étant pas soluble à froid dans les quantités d'eau indiquées plus haut, se dissout rapidement vers 80 ou 90 degrés, et on peut refroidir la solution jusqu'à 12 degrés sans qu'elle se précipite. Ce n'est qu'au bout de 48 heures que la liqueur commence à se troubler.

chaux, pour empêcher l'inversion d'une partie de l'inuline. Après avoir ajouté environ 150 cc. d'eau distillée, nous avons chauffé pendant deux heures au bain-marie vers 80-90 degrés; puis, nous avons porté à l'ébullition et laissé refroidir. Enfin, après avoir ajouté 10 cc. de sous-acétate de plomb concentré et un excès d'une solution concentrée de sulfate de soude (1), nous avons complété le volume de 200 cc. et filtré. La liqueur nous a donné, par titrage direct à l'aide de la liqueur de Fehling, 0,60 p. 100 de sucre réducteur. La lecture directe nous a donné au polarimètre — 7°.

Après avoir inversé 50 cc. de cette liqueur à l'aide de 5 cc. d'HCl, à la température de 69-70 degrés, pendant 20 minutes, nous avons trouvé au polarimètre — $19^{\circ}6 + 1/10 = -21^{\circ}5$ à 18 degrés 5. La transformation de l'inuline en lévulose était complète, car la liqueur, après avoir été inversée, fut chauffée encore pendant 20 minutes à 70-75 degrés, et une nouvelle lecture confirma le résultat précédent.

Après avoir été neutralisée par la soude et étendue de 5 fois son volume d'eau, la liqueur inversée fut titrée au moyen de la liqueur de Fehling et de la liqueur de protochlorure d'étain. On a trouvé : par le Fehling, 17,9 p. 100, et, par le protochlorure d'étain, 17,8 p. 100.

Retranchant 0,6 de matière réductrice et transformant le lévulose en inuline, nous trouvons, après correction, 15 p. 100 d'inuline. Pour nous rendre compte si toute la matière réductrice provenait de l'inuline, nous avons évaporé à sec au bain-marie 50 cc. de la même liqueur non inversée. Après avoir repris par l'alcool à 75°, nous avons filtré et évaporé le liquide à sec, repris par l'eau à froid et ramené au volume primitif; la lecture au polarimètre a donné : avant inversion — 0°1, et, après inversion, — 1°0.

Si, par conséquent, il y avait, en dehors de l'inuline entraînée, d'autres hydrates de carbone ayant une action sur la lumière polarisée, leur proportion semble négligeable.

Un second essai, fait sur la même pulpe quelques jours plus tard, ne nous donna que 13 p. 100 d'inuline, mais, par contre, 1,6 p. 100 de matières réductrices. Ce résultat est dû, sans aucun doute, à un commencement de fermentation. En effet, le polarimètre indique — 7°4 avant inversion, ce qui est un peu plus

(1) L'expérience nous a prouvé qu'il suffit d'ajouter quelques gouttes seulement de sous-acétate de plomb et 5 cc. de sulfate de soude. D'ailleurs, moins on ajoute de liquide, moins on a de chances de précipiter de l'inuline.

fort que le chiffre obtenu précédemment, et ce qui provient de l'augmentation du lévulose, par suite de la transformation spontanée d'une petite partie de l'inuline. Enfin, après inversion, le polarimètre ne donne plus que $-19^{\circ}6$ à 17 degrés, ce qui indique qu'une partie du lévulose provenant de l'inuline a disparu par fermentation.

Pour doser l'eau dans la pulpe, nous avons exposé pendant 4 à 5 jours 50 gr. de matière fraîchement rapée sur SO^2H^2 et dans le vide, puis une portion de cette matière a été chauffée pendant 12 heures à l'étuve à $100-110$ degrés. Le poids de la matière sèche a été trouvé de 20,78 p. 100. D'où : eau = $100 - 20,78 = 79,22$ p. 100.

La matière azotée a été dosée par le procédé de Kjeldahl sur 1 gr. de matière sèche.

Sur 100 gr. de matière sèche, nous avons trouvé 5,5 de matière azotée, soit 1,15 p. 100 de racine verte.

Le dosage de la cellulose a été fait directement sur la pulpe et a donné 1,29 p. 100.

L'analyse complète de la pulpe est mentionnée dans le tableau général placé à la fin de ce travail.

L'analyse de la chicorée sauvage des environs de Paris (racines vertes) a donné :

Inuline	12,4
Matière réductrice (probablement lévulose) . .	1,1
Eau.....	80,4

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'acide cyanhydrique par le procédé Liebig. — M. LEXTREIT (*Journal de pharm. et de chimie*, du 1^{er} avril 1899). — Le dosage de l'acide cyanhydrique combiné aux alcalis peut être exactement pratiqué par le procédé de Liébig ; la solution titrée de nitrate d'argent forme, avec le cyanure alcalin, un cyanure double soluble, et il ne se forme de précipité de cyanure d'argent que lorsque la totalité du cyanure alcalin est transformée en cyanure double.

Le dosage de l'acide cyanhydrique ne peut se faire, par ce procédé, qu'à la condition de le saturer par un alcali, la potasse par exemple, et il est indispensable que la saturation soit complète, car l'acide cyanhydrique non saturé ne serait pas précipité par le nitrate d'argent. Comment peut-on s'assurer qu'il ne reste

plus d'acide cyanhydrique libre? On ne peut compter sur les indicateurs ordinaires (phénolphtaléine et teinture de tournesol), qui sont influencés par le cyanure de potassium comme par la potasse; M. Lextreit conseille de recourir à l'emploi d'un autre indicateur, le bleu C4B, dont la couleur vire au rouge en présence des alcalis caustiques, tandis qu'elle n'est modifiée ni par l'acide cyanhydrique, ni par les cyanures alcalins, ainsi que l'a montré M. Engel.

Mode opératoire : On prend 10 cc. de l'acide à essayer, qu'on additionne de 8 à 10 gouttes d'une solution de bleu C4B (5 gr. par litre); on ajoute ensuite la potasse goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur vire au rouge persistant; on procède enfin au titrage au moyen du nitrate d'argent.

Si l'on veut éviter la présence de la matière colorante, qui peut, dans une certaine mesure, agir sur le nitrate d'argent, on procède de la manière suivante : dans une première opération, on détermine, par la méthode ci-dessus indiquée, la quantité d'alcali nécessaire pour saturer l'acide cyanhydrique, et, dans une deuxième opération, on fait le titrage sur un volume d'acide cyanhydrique égal à celui qui a servi dans la première opération.

Présence de l'iode dans l'air. — M. A. GAUTIER (*Comptes rendus* du 13 mars 1899). — M. Chatin a prétendu que l'air de Paris contenait de l'iode, et Bussy a fait la même constatation; d'autre part, plusieurs chimistes ont nié la présence de l'iode dans l'air.

M. Armand Gautier a repris l'étude de cette question, et il a examiné l'air recueilli en divers lieux (ville, bois, montagne et mer), séparant de la partie gazeuse les corps en suspension, puis examinant chaque portion. L'air à analyser filtrait d'abord dans un tube de verre rempli de bourre de laine de verre (exempt d'iode); l'air filtré se rendait dans un barboteur, où il se lavait dans la potasse exempte d'iode. Les substances iodées se répartissaient ainsi en trois catégories : 1^o substances solides déposées sur la bourre et solubles dans l'eau (iodures alcalins ou terreux); 2^o substances déposées sur la bourre, mais insolubles dans l'eau (poussières iodées organisées ou organiques : algues, schizophytes, spores, etc.); 3^o substances gazeuses dissoutes dans la potasse (vapeur d'iode, acide iodhydrique, corps iodés organiques volatils).

M. Armand Gautier a fait les constatations suivantes :

1^o L'air de Paris contient moins de 1/500 de milligr. d'iode libre ou à l'état de gaz iodés dans 4.000 litres d'air environ. Sous cette forme, l'iode n'existe donc pas ou n'existe pas en quantité sensible, soit dans l'air de Paris, soit dans celui des bois, de la montagne ou de la mer.

2^o Il en est de même de l'iode qui pourrait se trouver dans l'air à l'état de sels solubles.

3° Au contraire, pourvu qu'on opère sur 2.000 à 3.000 litres d'air à Paris, ou sur 200 à 300 litres d'air à la mer, on trouve une petite quantité d'iode sous une forme fixe et insoluble dans l'eau; cet iode ne devient sensible qu'après que la bourre de coton de verre où il s'est déposé a subi l'action de la potasse fondante. Ce métalloïde semble donc contenu dans l'air sous forme de principes iodés complexes, peut-être d'algues, lichens, mousses, schizophytes ou spores en suspension.

M. Gautier a trouvé, sous forme d'iode organique en suspension dans l'air :

Sur 1.000 litres à Paris. . .	0 milligr. 0013
— à la mer. . .	0 — 0167

Les chiffres qui précèdent montrent que l'air de la mer contient treize fois plus d'iode dans ses corpuscules en suspension que l'air de la ville. On est autorisé à penser que la mer est l'origine principale de l'iode atmosphérique et que, étant donnée la forme insoluble de cet iode et sa façon de se conduire avec la potasse, ainsi que l'absence complète de poussières minérales à la mer, quand le vent vient du plein océan, ce métalloïde doit exister dans l'air à l'état organique, probablement même organisé.

Si l'iode vient réellement de corps organisés, les particules en suspension dans l'air des villes (surtout de celles qui ne sont pas trop éloignées de la mer) doivent contenir de l'iode, et ce corps doit se trouver en proportion très considérable dans les poussières les plus légères, c'est-à-dire dans celles qui sont recueillies sur les points les plus élevés; c'est ce qu'a constaté M. Gautier sur des poussières recueillies à 40 mètres du sol et sur d'autres recueillies à 77 mètres; dans ces dernières, la proportion d'iode était de 0 milligr. 551 p. 100, tandis que, dans les autres, elle n'était que de 0 milligr. 066 p. 100.

M. Gautier conclut que la majeure partie de l'iode de l'air paraît surtout originaire d'algues microscopiques ou de spores iodées d'origine marine, sans que rien démontre toutefois que les végétaux terrestres inférieurs ne puissent fournir aussi une partie de ce métalloïde.

Quantité de chlorures contenus dans l'air de la mer. — M. A. GAUTIER. (*Comptes rendus* du 20 mars 1899). —

M. A. Gautier a fait passer, à l'aide d'un aspirateur, dans un tube rempli de bourre de coton de verre, 341 litres d'air à 15 degrés; il a lavé la bourre de coton de verre à l'eau chaude et il a dosé le chlore dans l'eau de lavage au moyen du nitrate d'argent. Il a trouvé 0 gr. 00462 de chlore, répondant à 0 gr. 0076 de chlorure de sodium, ce qui correspond à 0 gr. 022 de chlorure de sodium pour 1 mètre cube d'air.

Cette quantité doit être considérée comme étant la quantité maxima pouvant être contenue dans l'air, attendu que l'air analysé

par M. Gautier était pris au phare de Rochedouvres, c'est-à-dire à 50 ou 60 kilomètres des côtes, et par une bonne brise de mer ; d'autre part, l'air, bien qu'il eût été aspiré à une hauteur de 13 mètres au-dessus de la mer, pouvait encore contenir de la poussière d'eau.

Si petite que soit la proportion de chlorure de sodium contenu dans l'air, elle suffit, avec les petites quantités d'algues et de spores iodées qui l'accompagnent, pour communiquer à l'air les qualités sapides et toniques qui le caractérisent.

Dosage du cuivre et du mercure dans les raisins, les vins, les lies et les marcs. — MM. LÉO VIGNON et BARILLOT (*Comptes rendus* du 6 mars 1899) — Etant donné l'usage qu'on fait des sels de cuivre et de mercure pour le traitement des maladies cryptogamiques de la vigne, il y a souvent intérêt à rechercher la présence du cuivre et du mercure dans les raisins, ou dans le vin, ou dans les lies, ou dans les marcs.

Le procédé proposé par MM. Léo Vignon et Barillot consiste à faire tremper les raisins dans une quantité d'eau distillée froide suffisante pour bien les baigner ; on peut, au besoin, s'aider d'une brosse douce pour dissoudre les sels solubles de cuivre ou de mercure ; s'il s'agit de marcs ou de lies, on les lave aussi à l'eau distillée froide, dans le même but. Il suffit d'une digestion d'une heure ; le traitement est répété deux ou trois fois.

Les raisins, marcs et lies, ainsi lavés, sont égouttés et mis à macérer à froid dans l'eau régale à 10 p. 100 pendant deux heures ; ce traitement est répété deux fois.

L'eau provenant du traitement par l'eau, ou le vin, acidulée à 1 p. 100 d'eau régale, est soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré en excès, qui précipite le cuivre et le mercure.

La liqueur provenant du traitement par l'eau régale est additionnée de soude, de manière à saturer les neuf dixièmes de l'acidité, puis elle est traitée aussi par l'hydrogène sulfuré.

On a donc deux précipités de sulfures métalliques, qui sont recueillis par filtration et repris, avec le filtre, par 40 à 50 cc. d' AzO^3H bouillant (cinq minutes), qui dissout le sulfure de cuivre ; les liqueurs sont additionnées de 100 cc. d'eau, refroidies, filtrées et évaporées à siccité ; le résidu est repris par 60 cc. d'eau acidulée à 10 p. 100 avec AzO^3H ; la liqueur est soumise à l'électrolyse dans l'appareil de Riche, et le cuivre est pesé directement.

Le sulfure de mercure, qui n'a pas été dissous par AzO^3H , est traité par 40 à 50 cc. d'eau régale pendant quinze minutes, à la température de 80 degrés ; on étend d'eau ; on filtre et on neutralise presque complètement par l'ammoniaque, en laissant cependant subsister une légère acidité ; on dose alors le mercure colorimétriquement dans la solution, d'après le procédé de M. Léo Vignon.

Cette méthode permet de déceler le mercure à la dose de 6 à 7 dixièmes de milligr. par litre.

Acide silicotungstique, réactif des alcaloïdes. — M. G. BERTRAND (*Comptes rendus* du 20 mars 1899). — D'après M. Bertrand, l'acide silicotungstique, qu'on peut préparer d'après les indications de M. Wyruboff (1), constitue un excellent réactif des alcaloïdes ; il donne des sels bien définis et stables, dont l'analyse peut être faite aisément et exactement. Il présente, sur le chlorure de platine et le chlorure d'or, l'avantage d'avoir un poids moléculaire plus élevé (environ 3.000). On peut l'employer à l'état libre ou à l'état de sel alcalin. Sa formule est



Dans les solutions de sels d'alcaloïdes, l'acide silicotungstique donne des précipités qui sont en général floconneux, quelquefois caillibottés, pulvérulents ou cristallins, qu'on peut facilement recueillir par filtration et qui sont de couleur blanche, jaune, chamois, ou saumon. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide ; ils résistent à l'action des liqueurs acides et laissent, par calcination, un résidu fixe d'acides tungstique et silicique.

Lorsqu'on chauffe un précipité de silicotungstate d'alcaloïde au sein du liquide où il s'est formé, il perd une certaine quantité d'eau ; ce nouvel hydrate, qu'on peut obtenir par précipitation à chaud, est une poudre très ténue, lente à se déposer, qui présente, pour certains alcaloïdes, l'avantage d'être plus visible que l'hydrate précipité à froid (c'est le cas pour les alcaloïdes compris dans le deuxième groupe du tableau ci-dessous).

M. Bertrand a déterminé, pour les alcaloïdes mentionnés au tableau ci-dessous, les limites de sensibilité du réactif silicotungstique, et cela en opérant sur 5 cc. de solution d'alcaloïde avec 1 ou 2 gouttes de silicotungstate de soude à 5 p. 100 et 1 à 2 gouttes d'HCl au dixième :

PREMIER GROUPE		DEUXIÈME GROUPE	
Conicine.....	1 : 8,000	Aconitine.....	1 : 50,000
Morphine.....	1 : 16,000	Vératrine.....	1 : 130,000
Théobromine.....	1 : 18,000	Brucine.....	1 : 150,000
Nicotine.....	1 : 20,000	Strychnine.....	1 : 200,000
Narcéine.....	1 : 30,000	Narcotine.....	1 : 200,000
Codéine.....	1 : 40,000	Quinine.....	} 1 : 500,000
Atropine.....	1 : 50,000	Quinidine.....	
Caféine.....	1 : 50,000	Cinchonine.....	
Cocaïne.....	1 : 200,000	Cinchonidine.....	

Malgré leur stabilité, les silicotungstates d'alcaloïdes sont attaqués par certains réactifs, notamment les réactifs oxydants, ce qui permet, dans certains cas, d'utiliser le précipité fourni par

(1) *Bulletin de la Société de minéralogie*, 1896.

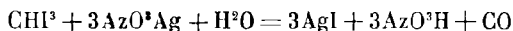
l'acide silicotungstique pour effectuer les réactions colorées caractéristiques de certains alcaloïdes.

Un autre avantage du réactif silicotungstique, c'est qu'il est très facile, en traitant le précipité alcaloïdique par les alcalis étendus, de régénérer l'alcaloïde ; le silicium et le tungstène passent en solution, et l'alcaloïde est mis en liberté ; si celui-ci est insoluble, on le sépare par filtration ; s'il est soluble, on le sépare en agitant la liqueur avec un dissolvant approprié.

Recherche et dosage du bromoforme en toxicologie. — M. RICHARD (*Journal de pharm. et de chimie*, 1^{er} mars 1899, p. 232). — Le bromoforme est employé fréquemment en thérapeutique, et, bien qu'il puisse être administré à dose assez élevée, on a cependant signalé des accidents graves et même mortels. Il est donc intéressant d'examiner les procédés qui permettent de le doser et de connaître leur degré de précision. L'analogie du bromoforme avec le chloroforme et l'iodoforme permet de présumer que les méthodes de dosage de ces derniers lui seront applicables. La méthode classique de Perrin et Duroy, pour la recherche du chloroforme, est basée sur sa décomposition au rouge en chlore et HCl, qu'on reçoit dans une solution de nitrate d'argent. Cette méthode, appliquée au bromoforme, est tout à fait imparfaite au point de vue quantitatif, et elle devient insuffisante quand on se trouve en présence de minimes quantités de produit.

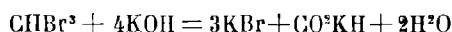
Avec des doses ne dépassant pas 0 gr. 50 de bromoforme, on ne parvient à recueillir, sous forme de bromure d'argent, que 60 à 65 p. 100 de la quantité théorique. L'auteur a pensé que l'entraînement par la vapeur d'eau serait plus efficace ; la majeure partie du bromoforme passe dans les premières portions du liquide entraîné, et, pour être sûr de sa complète séparation, il faut recueillir 60 à 75 cc. d'eau. Le bromoforme étant peu soluble dans l'eau, il se rassemble sous forme de gouttelettes huileuses, que l'on pourrait à la rigueur séparer. Il est préférable de le transformer, dans le ballon même, en un composé susceptible d'un dosage précis.

1^o La réaction suivante, indiquée par Greshoff pour le dosage de l'iodoforme,



n'est pas applicable au dosage du bromoforme ; même à l'ébullition, la décomposition ne se fait pas.

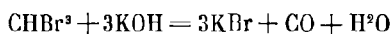
2^o On peut doser le bromoforme par le bromure formé d'après la réaction suivante :



Cette décomposition par la potasse alcoolique est rapide à une douce chaleur ; quand elle est complète, on chasse l'alcool, on

neutralise le résidu par l'acide acétique et on fait un dosage volumétrique. Les chiffres trouvés sont presque théoriques.

3° M. Desgrez a montré que le bromoforme se décompose sous l'action de la potasse aqueuse, en donnant de l'oxyde de carbone et de l'eau



et que le volume d'oxyde de carbone permet de mesurer la quantité de bromoforme entrant en réaction. Une légère élévation de la température suffit pour amorcer la réaction et la rendre complète en peu de temps.

Dans un ballon de 250 cc., muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit le bromoforme et la solution aqueuse de potasse, et on chauffe doucement. La réaction est terminée en une heure et demie environ ; ne pouvant faire ici un dosage d'oxyde de carbone, on effectue celui du bromure formé.

Ce procédé paraît être le plus simple et le plus précis.

Quand il s'agit de la recherche du bromoforme dans certaines matières putréfiées ou dans les matières fécales, il faut, après la transformation en bromure par la potasse, évaporer à sec le liquide et calciner légèrement le résidu avant d'effectuer le dosage. Cette calcination a pour but d'éliminer des substances volatiles à odeur repoussante, qui sont entraînées en même temps que le bromoforme et qui réduisent le nitrate d'argent. L'opération est un peu plus longue, mais les résultats sont tout aussi précis.

X. R.

Essai et composition des huiles d'acétone. — MM. A. et P. BUISINE (*Comptes rendus* du 27 février 1899, p. 561). — En étudiant la fabrication de l'huile d'acétone avec les eaux de désuintage des laines, les auteurs ont cherché une méthode d'essai permettant d'établir rapidement la composition des huiles obtenues. Quelques déterminations très simples (la densité, la solubilité dans l'eau et dans le bisulfite de soude, et le volume du liquide qui distille entre 70 et 90 degrés) suffisent pour renseigner sur la nature du produit.

L'huile d'acétone contenant toujours une petite quantité d'eau, on la sèche sur du carbonate de potasse sec.

1° La densité est prise exactement à 15 degrés et varie, pour les huiles d'acétone brutes du suint, de 0,830 à 0,835.

2° Pour déterminer la solubilité dans l'eau, on place dans un tube gradué 10 cc. d'huile et 40 cc. d'eau ; on bouche le tube et l'on agite ; lorsque, après repos, les liquides sont bien séparés, on lit le volume d'huile restant. On trouve ainsi 18 à 23 p. 100 d'huile insoluble. La portion soluble est formée presque exclusivement de diméthylcétone et de méthyléthylcétone solubles dans l'eau.

3° On obtient la solubilité dans le bisulfite de soude en ajoutant

dans un flacon 100 cc. d'huile à 350 cc. de bisulfite de soude à 30° Baumé. On agite pendant quelques heures; on laisse reposer et on décante l'huile insoluble, dont on prend le volume. La partie insoluble étant de 6 à 9 p. 100, l'huile d'acétone du suint est donc formée presque totalement de composés à fonction acétonique, combinables au bisulfite de soude.

4^o La distillation du produit est faite dans un ballon de Wurtz sur 250 cc. d'huile, dont on recueille et mesure ce qui passe entre 70 et 90 degrés. La portion ainsi séparée (74 à 80 p. 100) est formée en grande partie de méthyléthylcétone; l'huile d'acétone du suint ne renferme donc qu'une faible quantité de diméthylcétone. La chaleur de combustion de ces huiles, déterminée dans la bombe Malher, est de 7850 à 7900 calories par gramme d'huile brute.

En résumé, l'huile d'acétone du suint ne renferme que 5 p. 100 au maximum de diméthylcétone et contient au minimum 90 p. 100 de composés à fonction acétonique, dont 75 p. 100 sont solubles dans l'eau.

Des échantillons d'huiles d'acétone, provenant d'une fabrique d'acétone par le pyrolignite de chaux, ont donné des résultats tout différents. Ces huiles sont plus pauvres que l'huile d'acétone du suint en cétones passant avant 90 degrés (méthyléthylcétone); par contre, elles sont plus riches en cétones élevées passant au-dessus de 100 degrés.

L'ensemble de ces déterminations peut être indiqué de la manière suivante :

	Huiles d'acétone du suint			Huile d'acétone du pyrolignite de chaux
	I	II	III	
Densité à 15 degrés	833	835	835	842
Portion insoluble dans l'eau	20	21,5	18	44
— — dans le bisulfite de soude	8	9	6,5	9
Distillation de 60-70 degrés	4	1	4	0
— de 70-76 degrés	52	50	53	2
— de 76-80 degrés	10	16	11	10
— de 80-85 degrés	10	8	7	12
— de 85-90 degrés	6	4	5	12
— de 90-100 degrés	7	8	10	28
— de 100-110 degrés	4	5	6	10
Au-dessus de 110 degrés	7	8	4	26
	100	100	100	100

Séparation de la méthyléthylacétone d'avec l'alcool éthylique. — M. DUCHEMIN (*Bull. Soc. chim.* du 20 mars 1899). — On a proposé l'emploi de la méthyléthylacétone pour la dénaturation de l'alcool, d'abord à cause de son prix peu élevé, et ensuite à cause de la difficulté que présente sa séparation d'avec l'alcool éthylique. Cette séparation n'est pas si difficile qu'on le

prétend ; on peut la réaliser par le procédé suivant : à 500 cc. d'alcool à 95°, dénaturé par 10 cc. de méthyléthylacétone, on ajoute 20 gr. de chaux vive, délayée de manière à former 500 gr. de lait de chaux, et une quantité de chlorure de chaux correspondant à 50 gr. de chlore ; on effectue le mélange dans un ballon refroidi par un courant d'eau froide, de manière à éviter l'attaque de l'alcool éthylique ; après deux heures de contact, on filtre et on rectifie au tube de Lebel-Henninger à trois boules ; on obtient 15 cc. de chloroforme et 475 cc. d'alcool à 95°, c'est-à-dire 95 p. 100 de l'alcool employé. Le chloroforme s'est formé aux dépens de l'acétone ; quant à l'alcool distillé, il était exempt d'acétone, sans odeur ni arrière-goût.

Il est évident que tout fraudeur intelligent, avec un matériel peu coûteux, pourrait se débarrasser de la méthyléthylacétone et régénérer l'alcool.

On arriverait au même résultat par un procédé plus compliqué, consistant à traiter l'alcool dénaturé par l'acide tartrique pour former de l'acide éthyltartrique ; on purifie les cristaux par pression entre deux feuilles de papier à filtrer ; on les dissout dans l'eau et on décompose par la potasse, avec ébullition prolongée ; on régénère ainsi la presque totalité de l'alcool, complètement exempt de méthyléthylacétone.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'étain. — MM. A. FROENKEL et J. FASAL (*Engineer and Min. Journ.*, 1898, p. 333). — Le principe de cette méthode consiste à précipiter l'étain sur de l'aluminium, à dissoudre les deux métaux dans HCl et à titrer le chlorure stanneux ainsi formé par l'iode ou le bichromate de potasse. Mais, dans ce dernier cas, il est indispensable de neutraliser d'abord la presque totalité de HCl.

Le mode opératoire est le suivant :

La solution du sel d'étain contenant 0 gr. 2 à 0 gr. 4 d'étain est introduite dans un flacon. On ajoute quelques gouttes d'HCl, puis 0 gr. 5 à 1 gr. 5 de fil d'aluminium. On chauffe doucement, et, au bout d'une demi-heure environ, l'étain est précipité. A ce moment, on ajoute 10 cc. d'HCl concentré, et on chauffe jusqu'à dissolution complète (environ 15 minutes). On ajoute du bicarbonate de soude et du sel de Seignette, jusqu'à alcalinité, puis on titre à l'iode.

P. T.

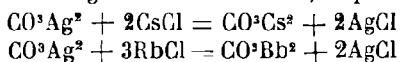
Séparation du rubidium et du césium. — M. A. LEMOINE (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, décembre 1898,

p. 344). — Les sels de rubidium et de césium possèdent les mêmes propriétés que ceux de potassium, mais beaucoup plus accentuées. Leurs chloro-platinates sont insolubles, même dans l'eau chaude ; leurs aluns sont très peu solubles dans l'eau. En dehors des indices de l'analyse spectrale, on les distingue l'un de l'autre par le précipité blanc que donnent les solutions césiques concentrées et additionnées de chlorure d'étain en solution concentrée et saturée de gaz chlorhydrique. Les solutions de césium donnent, dans les mêmes conditions, un précipité blanc de chlorure double, lorsqu'on les additionne de chlorure d'antimoine concentré. Les sels de rubidium ne donnent aucun précipité avec ces réactifs.

On pourrait utiliser cette différence pour établir un mode de séparation des deux métaux, mais l'emploi de ces réactifs nécessite de trop minutieuses précautions. La méthode de séparation la plus séduisante repose sur la solubilité du carbonate de césium dans l'alcool absolu et l'insolubilité du carbonate de rubidium dans ce dissolvant. Mais l'analyse qualitative méthodique donne ces métaux à l'état de chlorures ; il faut donc les transformer en carbonates. On peut y arriver en additionnant de SO^4H^2 le résidu des chlorures, chauffant pour les transformer en sulfates et précipitant SO^4H^2 par la baryte caustique. La solution filtrée est précipitée par le carbonate d'ammoniaque, pour éliminer la baryte ; on évapore à sec le filtrat ; on calcine et on effectue la séparation des carbonates de césium et de rubidium par l'alcool absolu.

Grandeau conseille de transformer les chlorures en azotates par évaporations répétées avec AzO^3H . Les azotates sont ensuite mélangés avec de l'acide oxalique en solution, évaporés à sec et calcinés légèrement. Le résidu est formé des carbonates césique et rubidique.

L'auteur propose le procédé suivant, qui lui a donné de bons résultats. Il est basé sur une double décomposition qui s'effectue entre le carbonate d'argent et les chlorures, d'après les équations :



Le carbonate d'argent est obtenu en précipitant le nitrate d'argent par le carbonate de soude, filtrant et lavant avec l'eau distillée. Le résidu des chlorures de césium et de rubidium est additionné d'un excès de bouillie aqueuse de carbonate d'argent et chauffé au bain-marie. On filtre ; on lave la partie insoluble à l'eau froide ; on évapore à sec la solution contenant les carbonates de césium et de rubidium et on les sépare par l'alcool absolu. On identifie ensuite les métaux par les chlorures d'étain et d'antimoine.

L'auteur rappelle ensuite la méthode généralement suivie pour la recherche qualitative de tous les métaux alcalins. Ces corps, à l'état de chlorures, sont traités par l'alcool et l'éther à volumes égaux, pour séparer le lithium. Le résidu insoluble est additionné de chlorure de platino et évaporé à sec ; on reprend par l'alcool

pour séparer les chloroplatinates insolubles de potassium, de césium et de rubidium. On caractérise le sodium dans la solution filtrée. On redissout le chloroplatinate de potasse dans l'eau bouillante, pour le séparer des chloroplatinates de césium et de rubidium, que l'on caractérise à part, comme il a été dit précédemment.

X. R.

Réaction du bismuth.— M. E. POLLACI (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 229). — Les sels de bismuth, additionnés d'un peu d'eau de brome et portés dans la flamme Bunsen sur un fil de platine, donnent une coloration verte ; on peut remplacer le brome par HCl concentré. On sait que le bore, le cuivre et le thallium, à l'état de combinaisons, colorent également la flamme Bunsen en vert. Cette coloration n'est donc pas caractéristique.

C. F.

Dosage de l'acide carbonique dans les boissons gazeuses. — M. A. GAWALOWSKI (*Zeits. ges. Kohlensäure-Industrie*, 1898, 4, p. 409). — La bouteille renfermant la boisson gazeuse est marquée, tout d'abord, d'un trait au point d'affleurement du liquide, pour qu'on puisse, par la suite, déterminer par jaugeage la quantité de boisson qu'elle renfermait.

Puis on introduit, en traversant le bouchon, un tube descendant jusqu'au fond de la bouteille et portant un robinet à trois voies. Ce tube doit porter un petit manomètre, qui indique la pression intérieure. La bouteille renfermant la boisson gazeuse est reliée à un flacon d'un volume double environ, et celui-ci à quatre autres flacons renfermant de l'eau de baryte limpide titrée. Le dernier de ces flacons est suivi d'un tube absorbant la vapeur d'eau, suivi lui-même d'un tube à chaux sodée, qui a pour but de fixer les dernières traces de CO² qui auraient pu échapper à l'eau de baryte. Il est recommandable aussi de faire barbotter enfin le gaz, à la sortie, dans de l'eau de baryte pure, qui sert de témoin et ne doit pas se troubler. On ouvre doucement le robinet à trois voies, après avoir lu la pression au manomètre ; puis on chauffe le contenu du flacon au moyen d'un bain-marie contenant de l'eau salée, dont on élève graduellement la température. On règle le dégagement, de telle manière qu'il n'y ait pas un courant trop rapide. On termine en chauffant à l'ébullition. Enfin, on relie l'extrémité de l'appareil à un aspirateur qui force tout le gaz à circuler dans l'eau de baryte, puis sur la chaux sodée, en tournant préalablement le robinet à trois voies pour laisser rentrer, en tête de l'appareil, de l'air qu'on a eu soin de priver complètement de CO². La teneur en CO² s'obtient ensuite en titrant l'eau de baryte restant, après dépôt du carbonate formé, et en ajoutant à cela l'augmentation de poids du tube à chaux sodée.

L'eau de baryte titrée employée par l'auteur est préparée en

dissolvant dans l'eau 130 gr. de chlorure de baryum pur cristallisé, et ajoutant ensuite de l'ammoniaque jusqu'à concurrence de 17 gr. d' AZH^3 , puis complétant le liquide à un litre.

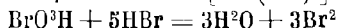
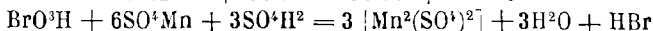
L'auteur distingue CO^2 total et CO^2 nécessaire (ce dernier est celui qui reste dans le liquide après un court débouchage); il dose ces deux quantités avec le même appareil simultanément. La différence entre les deux constitue, suivant l'auteur, CO^2 de pression.

C. F.

Réaction très sensible de l'eau oxygénée. — M. E. S. BARRALET (*Chemical News*, 1899, p. 136). — On sait depuis longtemps qu'une solution d'eau oxygénée oxyde très rapidement le précipité blanc-bleuâtre produit par l'action d'une solution de ferrocyanure de potassium sur une solution de sulfate ferreux, en donnant du bleu de Prusse. Le pouvoir colorant de ce dernier composé étant très considérable, cette réaction peut-être considérée comme très sensible pour la recherche de l'eau oxygénée. Pratiquement, on peut déceler des quantités très faibles d'eau oxygénée par cette méthode, car les agents oxydants, comme le bichromate de potasse, le permanganate de potasse, l'hypochlorite de chaux, etc., ne donnent aucune réaction dans les conditions précédentes, lorsqu'ils sont très dilués. Pour montrer la sensibilité de ce procédé, une solution contenant 0 cc. 2 d'eau oxygénée à 3 p. 100 d' H^2O^2 (eau oxygénée à 10 volumes), ou approximativement 1 partie d' H^2O^2 dans 165.000 parties d'eau, colore instantanément le précipité blanc-bleuâtre de ferrocyanure ferreux; 1 cc. de la solution suffit à produire la coloration dans 20 cc. du précipité fraîchement préparé, tandis que l'addition, dans les mêmes conditions, de 1 cc. d'eau non bouillie ne donne absolument rien. Le précipité de ferrocyanure ferreux doit être préparé à chaque essai ou conservé dans un flacon sous une couche de pétrole.

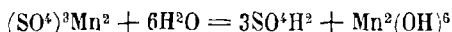
H. C.

Réactions différentielles des chlorates, des bromates et des iodates. — M. D. VITALI (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1899, p. 39.) — Dans une solution de sulfate manganoux, acidulée par l'acide sulfurique, le bromate de potasse donne une coloration violacée, que ne donnent ni les chlorates ni les iodates. Le sel manganoux se transforme en sel manganique.

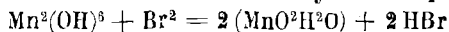


On constate, en effet, dans cette réaction, un dégagement de brome.

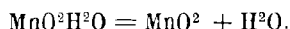
Ce procédé peut être utilisé pour le dosage du manganèse, par transformation en peroxyde. On obtient, par une ébullition prolongée, un oxyde manganique hydraté



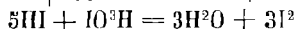
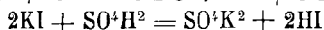
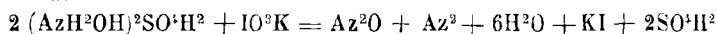
qui, en présence du brome, donne un hydrate de peroxyde



et finalement



On peut encore employer, comme réactif différentiel, l'hydroxylamine, qui réduit les iodates à froid, qui réduit à chaud seulement les bromates et qui n'agit sur les chlorates ni à chaud ni à froid.



On peut remplacer l'hydroxylamine par un sel de phénylhydrazine. Dans ce cas, l'iode mis en liberté réagit sur le groupe phénique de la phénylhydrazine et donne un précipité rouge, qui est probablement un produit de substitution triiodé du phénol (annidaline).

Dans les mêmes conditions, les bromates ne donnent aucun précipité à froid, mais seulement à chaud ; les chlorates ne donnent rien.

L'acide hypophosphoreux réduit aussi à froid les iodates, à chaud les bromates et n'agit pas sur les chlorates.

Ces diverses réactions permettent de distinguer les iodates, bromates et chlorates isolés, mais non en solution mixte.

Pour faire la séparation, il faut d'abord précipiter par l'azotate d'argent, qui donne du bromate et de l'iodate d'argent. Ce précipité est traité par un courant prolongé d'acide sulfhydrique. Dans le liquide filtré, on caractérise l'iode et le brome par les méthodes connues. La solution, qui doit contenir le chlorate non précipité par l'azotate d'argent, est débarrassée de l'argent par l'acide sulfhydrique, et la recherche du chlorate est alors facile.

Propriétés et dosage de la vanilline. — M. WELMANS (*Pharm. Zeit.*, 1898, p. 634). — La vanilline chimiquement pure cristallise de l'alcool en cristaux hexagonaux, qui fondent à 82-83 degrés. Le point de fusion peut être abaissé par la présence de substances étrangères, notamment par certains produits, comme l'acide vanillique, qui n'ont pas été bien éliminés par les procédés de purification employés. L'acide vanillique, fondant à 207 degrés, se comporte comme l'acétanilide. Le mélange d'acide vanillique avec la vanilline peut commencer à fondre à 78 degrés (Welmans) ; cependant, 10 p. 100 seulement d'acide modifient à peine le point de fusion.

La vanilline pure fond en un liquide incolore. La solution aqueuse, traitée par SO^4H^2 , passe au jaune citron. Une coloration brune ou rouge de la substance fondue, ou de la vanilline

solidifiée après fusion, ou de la solution sulfurique, indique que la vanilline renferme des produits goudronneux.

Outre les réactions colorées connues avec le perchlorure de fer, la phloroglucine et le pyrogallol, la vanilline donne les réactions suivantes avec les deux naphthols :

Si l'on dissout 0 gr. 10 de vanilline dans 2 cc. de SO^2H^2 concentré et si l'on ajoute 0 gr. 10 de naphthol-alpha, on obtient, au bout de quelques instants, une coloration rouge bleue stable ; avec le naphthol-bêta, la coloration obtenue est vert émeraude d'abord, puis jaune rouge. Les autres aldéhydes (benzaldéhyde, acétaldéhyde, formaldéhyde) donnent aussi des colorations, mais peu différentes.

Cette propriété de la vanilline peut servir à différencier les deux naphthols.

Pour le dosage de la vanilline dans les mélanges, Welmans utilise la propriété que possède la vanilline de former, avec les alcalis, des combinaisons facilement solubles dans l'eau, mais difficilement solubles dans l'alcool. Voici comment on opère :

1 g. de matière est placé dans un vase bouché à l'émeri de 200 cc. avec 23 gr. d'alcool, 25 cc. de liqueur de potasse N/2 et 2 à 3 gouttes de phénolphthaléine ; on agite jusqu'à dissolution complète ; on titre avec HCl N/2 l'excès d'alcalinité, et on titre simultanément 25 cc. de la potasse employée, additionnée de 25 cc. d'alcool. Le nombre de cc. employé est multiplié par le facteur 0,76.

Si l'on traite directement la vanilline par la potasse alcoolique N/2, elle se comporte d'une manière toute différente ; il y a dissolution, puis, au bout de quelques instants, le liquide se prend en une masse blanche, colloïdale, fondant à 40-50 degrés et se reprenant en masse par refroidissement.

Lorsque l'acide vanilique existe en quantité plus importante que des traces, le point de saturation dans le titrage est plus difficile à reconnaître. Enfin, l'auteur fait encore remarquer que 1 gr. de vanilline se dissout facilement dans 10 cc. de lessive de potasse normale, tandis que, s'il y a de l'acétanilide, celle-ci reste insoluble ; une légère élévation de la température fait dissoudre l'acétanilide.

C. F.

Recherche de la vanilline dans le liège. (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1898, p. 685). — On pulvérise 20 à 25 gr. de liège, qu'on fait ensuite bouillir pendant quelque temps dans un ballon avec SO^2H^2 étendu ; on filtre encore chaud ; après refroidissement, on traite par l'éther ; l'éther évaporé laisse un résidu odorant, formé de vanilline plus ou moins pure.

C. F.

Dosage de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive.

— M. VIERTH (*Pharmaceut. Centralhalle*, 1899, p. 13). — L'auteur recommande les méthodes de Renard, Holde et Heintz. On doit procéder comme il suit : on saponifie complètement 30 gr. d'huile avec la lessive alcoolique de potasse ; on sépare les acides gras par HCl ; on filtre ; on dissout ceux-ci dans l'alcool à 90° bouillant, et on précipite par l'acétate neutre de plomb. Le précipité plombique obtenu est extrait par l'éther à plusieurs reprises, pour éliminer l'oléate de plomb. Le résidu, composé de palmiate et d'arachidate de plomb, est décomposé par HCl ; les acides gras séparés sont dissous dans 150 cc. d'alcool à 90° chaud ; on laisse refroidir, et l'acide arachidique se précipite ; on filtre et on lave à l'alcool froid ; on dissout l'alcool sur le filtre par l'alcool bouillant ; on évapore dans une capsule tarée et on pèse.

Le point de fusion de l'acide obtenu doit être voisin de 71 degrés, et non de 77 degrés, comme on le trouve indiqué par erreur dans quelques ouvrages. C. F.

Recherche de la lécithine en présence de la graisse et de la cholestérine.

— M. ORLOW (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1898, p. 704). — La substance à examiner est dissoute dans l'alcool et additionnée d'alloxane exempte AzO^3H ; s'il y a de la lécithine, il se produit une coloration, d'abord rose, puis rouge de plus en plus foncé, et, au bout d'un certain temps, un précipité rouge volumineux. La chaleur hâte la réaction. Le précipité est facilement soluble dans l'eau et se décompose par évaporation, ainsi que par dessiccation, pour se transformer en une poudre brune, analogue à la murexide, dont la couleur n'est pas altérée par l'ammoniaque.

En l'absence de la lécithine, cette réaction a lieu seulement par la chaleur, mais beaucoup plus faiblement. C. F.

Nouvelle méthode de dosage de la formaldéhyde.

— MM. O. BLANK et FINKENBEINER (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, 1898, p. 2979). — Le procédé repose sur la propriété que possède l'eau oxygénée, en présence du formol en solution alcaline, d'oxyder l'aldéhyde, en donnant de l'acide formique, lequel peut ensuite être titré volumétriquement.

On pèse 3 gr. de la solution de formol, que l'on dissout dans 25 cc. de liqueur double normale de soude ; on ajoute 50 cc. d'eau oxygénée à 3 p. 100 ; après trois minutes, on titre l'excès de soude au moyen de SO^4H^2 double-normal, en employant la teinture de tournesol comme indicateur. Le calcul est ensuite facile à effectuer. C. F.

Recherche de la gélatine et de l'acide tartrique dans le sirop de citron.

— M. BORNTÆGER (*American*

Journ. of Pharmacy, 1898, p. 495). Pour la recherche de la gélatine, on ajoute au sirop dilué une solution de tannin ; mais, comme la présence d'une grande quantité d'acide citrique empêche la précipitation de la gélatine, il convient de neutraliser d'abord exactement l'acide. Il faut éviter d'ajouter un excès d'alcali, qui peut redissoudre le précipité.

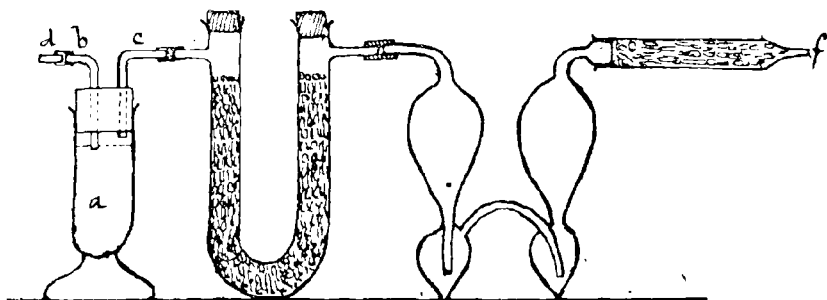
Pour rechercher l'acide tartrique, on ajoute, à une dilution de 20 gr. de sirop, 5 gr. de chlorate de potasse ; on neutralise au moyen d'une solution de potasse, et on complète jusqu'à 50 cc. On additionne ensuite le liquide d'une solution de 5 gr. d'acide citrique et on laisse reposer dans un endroit frais.

Le bitartrate de potasse, après avoir été lavé d'abord avec une solution saturée de crème de tartre, ensuite avec une solution de chlorate à 10 p. 100, est titré à chaud.

Recherche de l'albumine et dosage du sucre dans l'urine. — M. W. ALPERS (*American Journal of pharmacy*, 1898, p. 448). — La recherche de l'albumine se fait au moyen du succinimide mercurique. L'urine suspecte est acidulée par HCl et on y ajoute un volume égal d'une solution de succinimide mercurique à 1 p. 100 ; s'il existe de l'albumine, on obtient rapidement un précipité blanchâtre. Cet essai est très sensible et permet de détecter une partie d'albumine dans 150.000 parties de liquide.

Pour le dosage du sucre, l'auteur recommande l'appareil suivant :

a est une éprouvette d'une contenance d'environ 50 à 60 cc., placée sur un pied et fermée par un bouchon de caoutchouc



percé de deux trous. Dans l'un de ces trous, est placé un petit tube recourbé *b*, qui affleure le liquide en expérience, d'une part. et, d'autre part, est fermé par une baguette *d* pendant la durée de la réaction ; l'autre trou laisse passer un second tube *c*, qui est réuni à un tube en U contenant du chlorure de calcium, lequel est en communication avec un tube absorbeur à potasse comme ceux qu'on emploie dans les analyses organiques. Ce dernier est pesé très exactement avant l'expérience ; l'urine est introduite

dans l'éprouvette *a* et additionnée d'un peu de levûre ; on ferme *b* avec un bout d'agitateur, et on laisse la fermentation se produire. Au bout de huit à dix heures, celle-ci est terminée ; on ouvre alors *b* et on produit une légère aspiration par *f*, pour permettre aux dernières traces de CO^2 d'être absorbées dans le tube à potasse. On pèse de nouveau ce dernier tube, et l'augmentation observée correspond à la quantité de CO^2 dégagé, provenant de la fermentation du glucose.

Sachant que 1 partie de CO^2 correspond à 2.048 parties de glucose, il est facile de calculer ce dernier.

Un grand nombre d'expériences ont été faites avec cet appareil, en employant des solutions de glucose de concentration connue, et les résultats obtenus ont été d'une exactitude absolue.

H. C.

Dosage du camphre dans l'huile camphrée.

— MM. NORMAND LÉONARD et METCALFE SMITH (*The Analyst*, 1898, p. 281). — D'après la Pharmacopée Britannique, l'huile camphrée doit contenir 21,45 p. 100 de camphre. Les auteurs, ayant eu à examiner différents échantillons d'huile camphrée, ont trouvé qu'ils étaient loin de contenir la proportion de camphre indiquée ci-dessus ; un entre autres n'en contenait que 3 p. 100, et, dans quelques échantillons, l'huile d'olive avait été remplacée par l'huile minérale.

La méthode qu'ils ont employée consiste à chauffer pendant deux heures à 120 degrés un poids d'huile camphrée d'environ 3 à 5 gr. On pèse exactement l'huile avant et après le chauffage, et la perte de poids donne la quantité de camphre contenue dans l'huile essayée.

Il faut faire une petite correction, car, dans ces conditions, l'huile d'olive subit une augmentation de poids de 0,15 p. 100 et cette proportion doit être ajoutée à la perte observée.

Les auteurs ont préparé une série de solutions de camphre dans l'huile et ont trouvé, par l'application de la méthode ci-dessus, des résultats très satisfaisants.

La détermination du camphre peut encore se faire d'une façon plus simple, mais plus approximative, au moyen de la densité. Les auteurs ont remarqué que la densité d'une huile augmente d'environ 0,00045 pour une teneur de 1 p. 100 de camphre. Si donc on connaît la densité d'une huile camphrée supposée faite avec une huile d'olive, dont la densité se rapproche sensiblement de 0,9165, on peut calculer sa richesse en camphre au moyen de la formule suivante :

$$\text{Camphre pour 100} = \frac{\text{Densité de l'échantillon} - 0,9165}{0,00045}$$

Dans le tableau suivant, sont consignés les résultats obtenus avec cette méthode et avec celle précédemment décrite.

Densité à 15 degrés	Camphre par perte au chauffage avec correction	Camphre calculé par la densité
0.9264	21.35	22 2
0.9255	20.65	20.0
0.9257	20.46	20.4
0.9264	20.37	22 2

La présence d'une huile minérale dans une huile camphrée est généralement décelée par une fluorescence bleuâtre.

Dans le cas où il existerait de l'huile minérale mélangée avec l'huile végétale, la première pourrait être dosée de la façon suivante : le mélange, après élimination du camphre, est traité pendant quelque temps par la potasse alcoolique ; le liquide est ensuite dilué avec de l'eau et filtré ; l'huile minérale reste sur le filtre, où on la lave avec de l'eau, puis on la sèche et on la transporte, dans une fiole tarée, au moyen d'un peu d'éther ; après évaporation de ce dernier, le poids de l'huile minérale peut être déterminé par pesée.

H. C.

Examen du beurre d'après la nouvelle loi allemande pour la recherche de la margarine. — M. WEIGMANN (*Milch. Zeit.*, 1898, p. 404.). — On a reconnu que l'emploi de la réaction de l'huile de sésame, pour la caractérisation du beurre additionné de margarine, présente des causes d'erreur, car le beurre naturel, dans certaines conditions, peut également donner la coloration rouge par l'acide chlorhydrique et le furfural.

L'auteur a effectué une série d'essais, desquels il résulte que l'emploi des tourteaux de sésame dans l'alimentation des vaches laitières n'entraîne pas la coloration rouge du beurre par le furfural, et que, par conséquent, la substance productrice de cette coloration ne passe pas dans le lait des vaches. De ses essais, l'auteur conclut aussi que les causes d'erreur ne sont exclues de cette réaction qu'à la condition d'opérer toujours d'une façon semblable, précise et entièrement conforme aux prescriptions qui ont été indiquées pour cette réaction.

C'est ainsi, par exemple, qu'on peut obtenir, dans un beurre naturel, une faible coloration, soit immédiatement, soit au bout de quelque temps, si l'on a employé trop de réactif, ou trop de l'un ou de l'autre des deux réactifs, notamment trop de furfural, ou bien encore si l'on a chauffé trop longtemps ou chauffé une deuxième fois.

Il est possible que ces causes d'erreur, qui n'ont pas été soupçonnées tout d'abord, aient permis d'affirmer que l'emploi de tourteaux de sésame pour la nourriture des vaches communiquait au beurre la propriété de donner la réaction de l'huile de sésame.

C. F.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 10 décembre 1898 au 23 décembre 1898 (1).

- 283.920. — 10 décembre 1898. — **Société Jean Rod, Geigy et C^{ie}**. — Nouveau procédé pour la préparation des oxyaldéhydes aromatiques.
- 283.932. — 12 décembre 1898. — **Société C. F. Bœhringer et Soehne**. — Procédé de fabrication de la paraxanthine.
- 284.125. — 17 décembre 1898. — **Becker**. — Electrolyseur pour l'extraction des métaux plus légers que l'électrolyte.
- 284.139. — 15 décembre 1898. — **Boulouvard**. — Procédé de purification de l'acide chlorhydrique.
- 284.301. — 22 décembre 1898. — **Bradley et Jacobs**. — Perfectionnement au procédé de fabrication du benzène, de l'anthracène et d'autres produits polymérisés de l'acétylène.
- 284.302. — 22 décembre 1898. — **Bradley et Jacobs**. — Perfectionnement au procédé de fabrication des sels solubles de baryum.
- 284.303. — 22 décembre 1898. — **Bradley et Jacobs**. — Perfectionnements au procédé de fabrication des oxydes.
- 284.323. — 23 décembre 1898. — **de Rechter M^s**. — Nouveau produit industriel dénommé « *Séroline* ».
- 284.325. — 23 décembre 1898. — **Société Chemische Fabrik Rhenania**. — Procédé de fabrication des polysulfates.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

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.

JEUNE CHIMISTE, ex-élève de l'École de Nancy, demande emploi, de préférence dans l'industrie métallurgique.

JEUNE CHIMISTE, 28 ans, demande emploi.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage volumétrique du fer en solution chlorhydrique. Une méthode oubliée.

Par M. H. PELLET

Sous ce titre, les *Annales de chimie analytique* ont publié (1) une note de M. Willenz, communiquée à la séance du 7 novembre 1898 de la section d'Anvers de l'Association belge des chimistes.

L'auteur rappelle les inconvénients de la méthode au permanganate de potasse et conseille, pour les éviter, l'utilisation de la méthode de C. Reinhart modifiée.

Cette méthode consiste à employer le chlorure stanneux pour réduire complètement le fer, et à enlever l'excès de protochlorure d'étain par une solution faible de bichlorure de mercure ; après quoi, on étend d'eau et on titre au permanganate.

L'auteur cite l'application au dosage du fer dans un minerai.

Nous nous demandons pourquoi l'emploi de ces trois réactifs : protochlorure d'étain, bichlorure de mercure et permanganate de potasse, alors qu'un seul suffit, le chlorure stanneux.

En effet, le procédé de F. Weil est extrêmement simple, commode et rapide pour le dosage du fer, du cuivre et de l'antimoine.

Il est bien décrit dans plusieurs ouvrages, mais il nous paraît peu répandu. Cependant, nous l'employons exclusivement depuis un grand nombre d'années et il nous donne toute satisfaction.

En quelques mots, voici comment on opère :

On traite le minerai de fer par 20 ou 30 cc. d'acide chlorhydrique, et on ajoute quelques grains de chlorate de potasse pour être certain de la transformation complète du fer en perchlorure. On chasse l'excès de chlore par une ébullition de quelques minutes, et le liquide très coloré est décoloré peu à peu à l'ébullition par du *protochlorure d'étain*, jusqu'à décoloration exacte de la liqueur, décoloration qui est très nette avec une goutte de liqueur d'étain.

Ayant titré cette solution au moyen d'une solution de sulfate de fer ammoniacal peroxydé ou de perchlorure de fer, on a immédiatement la richesse du produit en fer, sans avoir à passer par les opérations suivantes.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 37.

On détermine aussi le cuivre de la même façon, de sorte qu'on peut prendre, comme base, une liqueur titrée de sulfate de cuivre, ou la liqueur Fehling, dont on connaît le titre.

Dans bien des cas, on a des cendres, des résidus de fabrication ou des dépôts qui renferment du fer, qu'on obtient avec d'autres substances précipitées par l'ammoniaque.

Il suffit de dissoudre la matière calcinée et de décolorer la solution par le protochlorure d'étain. L'opération se fait directement en présence de la substance insoluble, s'il y en a.

On peut avoir une solution de protochlorure d'étain aussi faible qu'on le désire et ramener quelques milligrammes à un volume de 2 ou 3 cc. dans un tube à essai, dans lequel on ajoute la liqueur titrée.

Le seul inconvénient du protochlorure d'étain est qu'il ne conserve pas son titre. Mais, en solution concentrée, le changement est faible, et la détermination du titre est si rapide qu'elle se fait à chaque instant, même si l'on n'a qu'un seul dosage à exécuter.

Un point important est de n'avoir pas trace d'acide nitrique dans l'acide chlorhydrique, et, ensuite, d'être certain de chasser tout le chlore, si l'on a utilisé le chlorate de potasse. Mais lorsqu'on possède bien le procédé, toutes ces précautions ne présentent aucune difficulté.

Nous employons constamment aussi le protochlorure d'étain pour doser l'oxydule de cuivre précipité par des solutions de sucres réducteurs divers.

Dans les phosphates, le dosage du fer peut également se faire très rapidement par cette méthode.

Il est bon de se rappeler que la coloration de la liqueur est d'autant plus forte qu'elle renferme plus d'acide chlorhydrique et qu'on chauffe davantage.

Nous rappellerons aussi que, l'équivalent de fer correspondant à un équivalent de cuivre, on peut prendre pour base, soit une solution de sulfate de cuivre, soit de la liqueur Fehling de titre connu, soit une liqueur à base de sulfate de fer et d'ammoniaque, en la peroxydant pour le titrage.

Nous renvoyons, du reste, les intéressés aux notes publiées par M. F. Weil dans la *Revue industrielle des mines* (1882, T. XII, 2^e série, page 494), et par M. L. Campredon dans son ouvrage : *Guide pratique du chimiste métallurgiste*, paru en 1898, page 381.

Perfectionnement apporté au procédé de M. Trillat pour la recherche de l'alcool méthylique dans les alcools.

PAR M. JULES WOLFF.

La réaction colorée qu'on obtient par l'oxydation de la base étudiée et décrite par M. Trillat (le tétraméthylamidodiphénylméthane) et provenant de la condensation en milieu acide de la diméthylaniline avec le méthylal est extrêmement sensible et permet de déceler des traces d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique (1).

Les quelques modifications que nous avons apportées à cette méthode si ingénieuse nous semblent devoir lui donner une plus grande sensibilité.

En étudiant cette méthode, nous avons été amené à faire les observations suivantes :

1° La diméthylaniline, chauffée en vase clos entre 70 et 75 degrés, en présence d'acide acétique et de quelques cc. d'alcool éthylique ou méthylique, donne, au bout de quelques heures, un produit de condensation bleuissant par le bioxyde de plomb et présentant les mêmes caractères que la base citée plus haut.

2° La quantité de base ainsi produite augmente avec la température et la durée du temps de chauffe et diminue quand la température s'abaisse.

3° L'alcool pur étant oxydé par le mélange chromique, si l'on chauffe le produit distillé avec la diméthylaniline, on observera les mêmes phénomènes que ci-dessus, en se plaçant dans des conditions identiques de température et de durée.

4° Si l'on maintient la température pendant 3 heures entre 60 et 65 degrés, ou si l'on abandonne les essais à la température ambiante pendant 24 heures, la base ne se produit plus.

5° La base résultant de la condensation de la diméthylaniline avec le méthylal est détruite par une ébullition prolongée avec un excès de soude, en liqueur concentrée.

6° Pour constater la présence ou l'absence de la base dans ces diverses expériences, nous nous servons, pour neutraliser l'acide acétique, d'une solution de soude normale, et, comme indicateur, nous employons la phthaléine du phénol.

Tenant compte des diverses causes d'erreur que nous venons de signaler, nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant :

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 294, et 1899, pages 42, 149 et 154.

Faire dissoudre, dans 130 cc. d'eau, 15 gr. de bichromate de potasse pulvérisé et ajouter 70 cc. d'acide sulfurique pur au 1/3. Ajouter 10 cc. de l'alcool à essayer. Laisser en contact pendant vingt minutes. Distiller de manière à recueillir 25 cc., qu'on rejette. Distiller ensuite un peu plus rapidement et recueillir 100 cc.. Prélever 50 cc. et les verser dans un petit flacon bouchant à l'émeri, puis ajouter 1 cc. de diméthylaniline pure.

Le flacon étant bouché hermétiquement, on opère la condensation à la température de 15 à 18 degrés; au bout de 24 heures, elle est achevée. Dans la pratique, on peut préparer une série de flacons la veille, en ayant soin d'agiter pour dissoudre la diméthylaniline dans l'acide acétique, et, le lendemain, on vide le contenu des flacons dans de petits ballons servant à la distillation de la diméthylaniline en excès. Après avoir ajouté quelques grains de ponce et 4 à 5 gouttes d'une solution alcoolique *très étendue* de phtaléine du phénol, on introduit rapidement 3 cc. d'une solution de soude (160 gr. de soude pure en plaque par litre), puis on continue à verser la soude goutte à goutte jusqu'à coloration rose persistante, en ayant soin de ne pas dépasser ce point. On distille 30 cc. pour chasser la diméthylaniline; on ajoute au résidu de la distillation 25 cc. d'eau et 1 cc. d'acide acétique. Enfin, on ajoute le bioxyde de plomb, qui détermine la coloration.

En opérant de la sorte, nous avons pu retrouver moins de 1/1000 d'alcool méthylique.

Si l'on veut retrouver des traces d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, il suffit de distiller à la colonne 100 cc. de l'alcool suspect et de recueillir les 10 premiers cc.. Ceux-ci sont alors soumis à l'analyse. On peut retrouver ainsi jusqu'à 1/10000 d'alcool méthylique.

Sur un emploi des rayons X en analyse chimique

Par M. G. A. LE ROY

Ayant eu à examiner de volumineux fragments de creusets à verre (10 centim. d'épaisseur, sur 25 à 30 centim. carrés de surface), qui m'avaient été remis par un maître de verrerie, avec prière de déterminer par quel agent deux creusets s'étaient spontanément perforés, en cours de fusion, et avaient laissé écouler dans les fours les matières vitrifiées fondues, j'eus l'idée d'examiner aux rayons X, sur l'écran fluorescent, quel pouvait être l'emplacemement des infiltrations de matières vitrifiées, à travers les parois en terre réfractaire des creusets. Je songeai à utiliser, pour cet

examen, la différence d'opacité probable aux rayons X entre la terre réfractaire alumineuse et les matières silicatées vitrifiées. J'observai alors avec surprise, sur l'écran fluorescent, la présence, au sein des fragments de creusets, de particules circulaires, très opaques aux rayons X, irrégulièrement disséminées dans la pâte réfractaire, particules dont les dimensions variaient de la grosseur d'un pois à celle d'un grain de plomb de chasse. L'enregistrement radiographique, pratiqué sur la plaque photographique, montra encore plus nettement ces particules et leur emplacement. Je fus ainsi mis à même d'opérer un repérage sommaire de leur emplacement et de pratiquer le concassage rationnel des fragments de creusets, pour extraire les particules opaques.

Je mis ainsi à nu des globules métalliques, sensiblement sphériques, encastrés dans la terre réfractaire, y précédant le cheminement des infiltrations vitreuses et leur ayant vraisemblablement tracé la route, par suite de la formation d'un laitier aluminoso-ferrugineux très fusible. En effet, l'analyse chimique, pratiquée sur ces globules, m'a démontré qu'ils étaient formés par du fer métallique sensiblement pur, contenant des traces de cobalt, de soufre et d'oxygène.

En résumé, l'emploi des rayons X a signalé immédiatement la présence des globules de fer et a permis de déterminer leur emplacement et d'exécuter rationnellement leur extraction pour l'analyse chimique.

Absence de l'alcool dans le lait des vaches nourries avec des drèches de distillerie

PAR M. A. PÉTERMANN.

Une notice, qui a fait le tour des journaux agricoles et même de la presse politique, sur la présence de l'alcool dans le lait des vaches nourries avec les résidus de distillerie, a produit une certaine émotion parmi le public. En effet, toutes les mesures législatives ou tous les efforts philanthropiques mis en œuvre pour combattre la consommation abusive de l'alcool seraient frappés d'avance de stérilité, si l'on arrivait à démontrer que les nourrissons élevés au lait de vache sont fatalement exposés à devenir ivrognes. La nouvelle alarmante a été même exploitée contre les distilleries agricoles, dont les résidus, vendus aux affiliés, servent principalement à l'alimentation des vaches laitières, tandis que ceux des distilleries industrielles sont surtout consommés par les bêtes à l'engrais.

Grâce à M. l'agronome Piret, nous avons pu analyser, M. Hendrick et moi, deux échantillons de lait que M. Piret a prélevés personnellement, à trois mois d'intervalle, dans une laiterie de quinze vaches, nourries avec de la vinasse de maïs de la distillerie agricole de S... (Namur).

Conformément aux raisons physiologiques qui rendent la chose *a priori* fort douteuse, nous n'avons pu constater, dans ces deux échantillons de lait, aucune trace d'alcool.

Le produit de la distillation d'un litre de lait dans un appareil à rectification, produit concentré par une nouvelle distillation, n'accusait point d'alcool, ni par la balance Westphal, ni par le pycnomètre, ni par la méthode viscosimétrique de Duclaux, ni enfin par la réaction de l'iodoforme.

Sur une falsification de la scammonée par la galène et l'amidon

PAR M. F. BAUCHER.

On a soumis dernièrement à notre examen, pour analyse chimique complète, un échantillon de scammonée en fragments, qui avait paru suspect à l'intéressé, en raison de la présence de petites cavernes ou géodes tapissées de cristaux bien définis d'un gris bleuâtre métallique.

L'essai chimique, pratiqué sur un bon échantillon moyen, fine-poudre pulvérisé, a donné les résultats suivants :

L'épuisement de 5 grammes de poudre par l'éther à chaud n'a donné, par évaporation de la solution éthérée, que 41,30 p. 100 de résine ; or la teneur des scammonées commerciales de bonne qualité est de 75 à 80 p. 100.

A l'incinération, les cendres de ce produit étaient d'un rouge-orange et s'élevaient à 16,60 p. 100, tandis qu'un produit pur donne de 3 à 8 p. 100 au maximum de cendres blanches ou grisâtres ; l'analyse de ces cendres, anormales par leur aspect et leur quantité, s'imposait donc.

Le résidu insoluble dans l'éther chaud, examiné attentivement au point de vue chimique et au microscope, nous a fourni des résultats intéressants pour l'histoire de la falsification de la scammonée.

Ce même résidu a été examiné au microscope, ce qui a permis d'y déceler, outre les cristaux gris métallique dont nous parlons plus haut, une grande quantité d'amidon, qui, traité par l'eau iodée, se colorait en bleu intense et donnait, par la saccharifica-

tion à chaud avec de l'acide sulfurique dilué, une solution de glucose réduisant fortement la liqueur de Fehling.

Une partie de ce résidu insoluble a été reprise par l'acide azotique étendu et portée à l'ébullition ; après filtration, la liqueur soumise aux réactifs nous a donné :

Par le chlorure de baryum, précipité blanc abondant, insoluble dans les acides, d'où présence d'acide sulfurique ;

Par l'hydrogène sulfuré, précipité noir insoluble dans les sulfures alcalins ;

Par le chromate neutre de potasse, précipité jaune ;

Par l'iodure de potassium, précipité jaune complètement soluble par la chaleur et reprécipitant à froid en belles lamelles cristallines jaunes et nacrées.

Toutes ces réactions sont caractéristiques des sels de plomb, que l'on retrouvait aussi dans les cendres. Le doute n'était pas possible, nous étions en présence de sulfure de plomb naturel ou galène.

Ce fait, heureusement rare, d'une scammonée falsifiée par une substance toxique (de la galène) et de l'amidon, démontre la nécessité pour le pharmacien d'examiner aussi complètement que possible les produits comme la scammonée, dont le prix élevé a tenté depuis longtemps les falsificateurs.

Analyse de la chicorée

PAR M. JULES WOLFF.

(Suite et fin)

ANALYSE DES COSSETTES

On désigne sous ce nom les racines coupées en morceaux de la grosseur d'une noix, qui ont été touraillées, c'est-à-dire chauffées et séchées sur des plaques en tôle nommées tourailles.

Pour le dosage de l'inuline et des matières réductrices, nous avons opéré sur 7 gr. de matière finement rapée et suivi la même marche que plus haut.

Déviatiou avant inversion.....	— 5 à 22 degrés
— après —	— 15°5 à 16 degrés
Par la liqueur bleue, avant inversion.	5,3 p. 100 (lévulose)
— après —	57,3 p. 100
d'où l'on déduit : inuline.....	46,6 p. 100
Eau	17 p. 100

Les mêmes éléments ont été dosés dans des cossettes d'une autre provenance, en opérant comme plus haut.

Déviatiou avant inversion.....	—6° 4 à 15 degrés 5
— après —	—16,9 à 16 degrés
Par la liqueur bleue, avant inversion.	6,3 p. 100 (lévulose)
— après —	62,8 p. 100
d'où : inuline.....	50,9 p. 100
Eau.....	16 p. 100

Pour compléter notre étude, nous avons fait l'analyse de ces mêmes cossettes torrifiées ; cette analyse est mentionnée dans le tableau placé à la fin de cet article.

Pour doser les matières réductrices, nous avons pesé 6 gr. 476 de matière finement rapée. Comme pour les dosages précédents, nous nous servons d'un ballon jaugé de 200 cc., et nous opérons comme précédemment, si ce n'est que, pour précipiter les caramels et les matières colorantes, nous ajoutons de 15 à 20 cc. d'une solution concentrée de sous-acétate de plomb. Si le liquide filtré était encore coloré, il suffirait d'ajouter un peu de noir pour le décolorer.

L'examen au polarimètre a donné :

Avant inversion	+ 0°4
Après	— 2°5

La liqueur de Fehling a donné :

Avant inversion	15,4 p. 100
Après	— 26,0 p. 100.

Les 15,4 p. 100 de matières réductrices directes sont un mélange de lévulose et de dextrose où le lévulose domine. En retranchant ces 15,4 de 26, on obtient le chiffre 10,6, qui représente approximativement le lévulose correspondant à l'inuline non décomposée, et 10,6 moins 1/10 représente l'inuline, c'est-à-dire 9,6 p. 100.

La matière réductrice a été également dosée sur le liquide non décoloré provenant de l'infusion de la chicorée (Nous nous sommes servi, à cet effet, de la méthode au protochlorure d'étain que nous décrirons plus loin).

Nous avons obtenu ainsi 24,4 p. 100. En retranchant du chiffre ainsi obtenu 15,4, on a 24,4 — 15,4 = 9 ; il y a donc 9 p. 100 de matières caramélisées.

Soit, en résumé : Dextrose et lévulose.	15,4
Inuline.....	9,6
Caramels.....	9,0
	<hr/>
	34,0

Les autres matières saccharifiables que nous n'avons pu évaluer exactement (le lévulose se détruisant pendant la saccharification)

peuvent être rangées à côté des dextrines. En effet, l'inuline, chauffée à des températures croissantes, donne naissance à des substances lévogyres, dont la rotation diminue graduellement, puis finit par passer à droite, en devenant de plus en plus dextrogyre.

L'inuline, chauffée doucement, fournit aussi une substance gommeuse, sucrée et lévogyre, la pyrinuline.

Il résulte de l'examen polarimétrique de l'infusion décolorée que les substances lévogyres et dextrogyres s'y trouvent en proportions telles que l'action qu'elles exercent simultanément sur la lumière polarisée tend à s'annuler. Après inversion, on observe une déviation très nette à gauche.

Il serait intéressant de constater le fait sur un grand nombre d'échantillons d'origine authentique ; cela permettrait de se prononcer rapidement sur la qualité d'une chicorée soumise à l'analyse.

L'examen d'une autre chicorée de provenance authentique nous a fourni, pour l'eau, 18 p. 100.

Pour le dosage des matières réductrices, nous avons opéré sur 7 gr. de matière et suivi la même marche que plus haut.

Déviatiou avant inversion + 0°6
— après — — 1°7

La liqueur de Fehling a donné :

Avant inversion 10,9 p. 100
Après — 18,9 p. 100.

Ces 10,9 de substance réductrice sont un mélange de lévulose et de dextrose.

L'inuline, déterminée comme plus haut, est de 7,2 p. 100.

Nous trouvons, pour les matières réductrices, avant la décoloration, 17,1.

Cela fait, pour les caramels, 17,1 — 10,9 = 6,2.

Soit, en résumé : Dextrose et lévulose	10,9
Inuline	7,2
Caramels	6,2
	<hr/>
	24,3

Ces chiffres semblent indiquer que la torrification de cette chicorée a été poussée plus loin que la précédente. En effet, la chaleur augmentant ou se prolongeant, il s'est formé une plus forte proportion de pyrinuline et de dextrines (qui n'ont pas d'action sur la liqueur bleue), au détriment de toutes les matières réductrices.

ANALYSE DE LA CHICORÉE

Dosage de la matière soluble. — On épuise 2 gr. de chicorée par

1 litre d'eau bouillante, que l'on renouvelle jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus. La matière épuisée est recueillie sur un filtre taré ou sur un double filtre. On sèche à l'étuve et on pèse. Le nombre trouvé étant multiplié par 50, on retranche de 100 le produit ainsi obtenu, et on a le poids de la matière soluble, plus l'humidité pour 100 parties de chicorée ; l'humidité étant déjà connue, on aura la matière soluble par différence.

Matières azotées solubles. — Une grande partie des matières azotées étant soluble, on en détermine la proportion sur la chicorée et sur la chicorée épuisée. .

Le dosage de l'azote s'effectue par la méthode de Kjeldahl sur 0 gr. 500 de chicorée, avec 1 gr. de mercure et 20 cc. de SO^4H^2 pur.

L'ammoniaque qui distille est recueillie dans 10 cc. de SO^4H^2 normal décime. On titre au tournesol sensible, en présence d'un témoin, de manière à bien voir le virage des teintes.

Dosage du fer. — 10 gr. de matière sont incinérés au rouge sombre dans une capsule de platine ; les cendres sont reprises par HCl pur. On chauffe pendant quelques minutes, et on filtre après avoir étendu d'eau. Le liquide filtré et les eaux de lavage sont recueillis dans un ballon à fond plat de 250 cc. ; on y ajoute un grand excès d'HCl pur, et on titre le fer à l'ébullition par le protochlorure d'étain titré au moyen du cuivre (la décoloration indique la fin de l'opération).

P étant le poids trouvé, la proportion suivante donne la quantité de fer métallique correspondante :

$$\frac{P \times 55,9}{63,3}$$

Ce nombre, multiplié par 10, donne la quantité de fer métallique contenu dans 100 gr. de chicorée.

Dosage des matières réductrices. — Les liqueurs étant très colorées, nous opérons le dosage des matières réductrices en appliquant la méthode de M. Frédéric Weil. Le liquide provenant de l'épuisement de 2 gr. de chicorée est ramené ou étendu, suivant le cas, à 200 cc. .

Dans un ballon à fond plat de 250 cc. , on verse 25 cc. de liqueur de Fehling (10 cc. correspondant à 0,025 de glucose), 60 cc. d'eau et 5 cc. de soude concentrée. On ajoute quelques grains de pierre ponce, pour régulariser l'ébullition. Au moment où l'ébullition commence, on ajoute 40 cc. de la liqueur à titrer et on laisse bouillir pendant 4 à 5 minutes. On filtre sur un tampon d'amiante, et on lave à l'eau bouillante l'oxydure de cuivre. On redissout tout

Analyses de chicorées

	Humidité	Cendres	NaCl	Fer	Lévéulose et dextrose	Inuline	Caramels	Extrait aqueux	Cellulose	Mat. grasse	Mat. azotée totale	Mat. azotée soluble	Matières extractives
Racine verte.....	79.2	4.14	»	»	0.60	13 à 15	»	»	1.29	0.44	4.15	»	17.42
La même toraillée	17.0	»	»	»	5.3	47 à 51	»	»	»	»	»	»	»
La même torréfiée	16.0	2.75	»	»	14.4	9.6	9.0	61.0	9.1	4.7	6.45	3.2	64.2
Chicorée du commerce.....	13.3	5.9	0.222	0.15	12.4	4.3	11.6	59.3	6.9	4.7	5.5	2.5	56.4
id.	9.2	6.3	0.300	0.07	7.5	5.0	14.7	54.3	13.2	»	6.0	2.4	63.0
id.	14.0	4.6	0.222	0.05	14.2	9.6	12.8	65.9	6.5	2.6	6.6	4.0	65.5
id.	14.5	3.7	0.180	0.03	9.0	4.0	15.6	61.3	11.1	2.7	6.1	2.8	60.7
id.	10.7	8.5	0.170	0.29	12.4	6.6	12.3	59.8	8.5	2.3	6.3	3.1	63.5

l'oxyde dans HCl pur, et on lave à l'eau distillée, pour entraîner les dernières traces de chlorure cuivreux. On recueille le liquide filtré dans une capsule en porcelaine; puis on ajoute goutte à goutte du permanganate au 1/10. On reconnaît la fin de l'oxydation quand la teinte rose persiste. Comme il se fait, pendant cette oxydation, du bioxyde de manganèse, qui, en présence d'HCl, donne du chlore, on évapore le liquide à sec au bain de sable. On reprend le résidu exempt de chlore par HCl pur concentré (environ 50 cc.) et on dose le cuivre par le chlorure stanneux, dont on vient de prendre le titre à l'aide d'une liqueur-type de sulfate de cuivre dont 25 cc. correspondent à 0,1 de cuivre métallique.

Afin d'arriver à de bons résultats, il faut faire en sorte que 15 à 17 cc. de chlorure stanneux soient nécessaires pour réduire 0 gr. 1 de cuivre.

On peut également peser directement l'oxydule recueilli sur l'amiante, après l'avoir rapidement lavé à la trompe et séché à l'étuve. Il suffit, pour cela, de tarer le petit tube de Soxhlet garni d'amiante. On convertit en cuivre métallique le poids de Cu^2O obtenu.

Soit P la proportion de cuivre métallique. Sachant que 0 gr. 05 de cuivre métallique correspondent à 0 gr. 0259 de glucose, celui-ci est donné par la formule :

$$x = \frac{0,259 \times P}{0,05}.$$

Il est préférable de réduire l'oxydule dans un courant d'hydrogène à chaud et de peser le cuivre métallique.

CONCLUSION

Le fait capital qui ressort de ce travail est la grande richesse en inuline des racines de chicorée, richesse qui s'accroît encore dans les racines touraillées et qui diminue considérablement dans la chicorée torréfiée. La chaleur relativement élevée à laquelle cette dernière a été soumise a décomposé l'inuline, en donnant naissance à des produits nouveaux, tels que les dextrines, les caramels, la pyrinuline, etc., dont nous venons d'étudier les propriétés. Nous poursuivrons, d'ailleurs, notre étude sur l'inuline de la chicorée, en portant plus spécialement notre attention sur les corps similaires qui l'accompagnent.

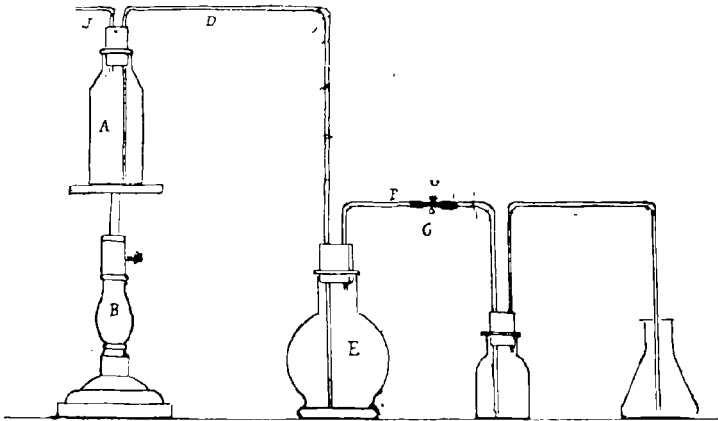
A côté des considérations purement théoriques, il ne nous paraît pas impossible d'assigner à l'inuline de la chicorée un rôle plus pratique, par exemple, dans l'alimentation des diabétiques.

Les médecins et les pharmaciens trouveront peut-être là une application utile.

Appareil gazogène

Par M. RIVAGE.

L'appareil que j'emploie se compose essentiellement de deux flacons, A et E, contenant, le premier, le liquide qui doit produire l'attaque, et, le second, la substance solide (sulfure de fer, marbre, etc.). Un siphon D fait communiquer ces deux vases. Le vase A est placé sur un support B. On le place à un niveau supérieur à celui du vase E. En ayant soin de placer un tube de caoutchouc sur la grande branche du siphon D, on peut faire varier la hauteur du flacon A, de manière à faire varier la pression du gaz produit.



Le tube de dégagement F porte un caoutchouc que l'on peut fermer au moyen d'une pince de Mohr C.

Le flacon A étant rempli d'acide chlorhydrique dilué, et le flacon E contenant du sulfure de fer, il suffit d'ouvrir la pince C et de souffler en J, soit avec la bouche, soit avec une poire de caoutchouc, pour amorcer le siphon D et déterminer le dégagement gazeux.

Quand on veut arrêter l'appareil, on ferme la pince C. Le dégagement gazeux, continuant en E, forme une pression qui refoule le liquide acide dans le flacon A.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique du nickel. — M. LUCAS (*Bull. Soc. chim.* du 5 mai 1899, p. 432). — On emploie depuis quelques années le nickel, à la teneur de 1 à 3 p. 100, pour augmenter la ténacité de l'acier extra doux. M. Lucas dose ce métal en utilisant la coloration rouge produite par l'action du sulfocarbonate de potasse ou d'ammoniaque sur les sels de nickel.

Le sulfocarbonate d'ammoniaque se prépare en laissant digérer pendant 24 heures, à une douce chaleur, du sulfure d'ammonium fraîchement préparé avec 1/20 de son poids de sulfure de carbone. On sépare ce dernier par décantation.

Le sulfocarbonate de potasse se prépare, suivant Frésenius, en saturant par l'hydrogène sulfuré la moitié d'une solution de potasse à 5 p. 100 ; on ajoute l'autre moitié ; on fait digérer à une douce chaleur avec le 1/25 de son volume de sulfure de carbone, et on sépare le liquide rouge orangé foncé du sulfure de carbone non dissous. On conserve ces réactifs dans des flacons bien bouchés.

Les sels de cobalt donnent une forte coloration brune par le sulfocarbonate ; il faut les éliminer au préalable.

Le cuivre donne, à quantités égales, une coloration à peu près aussi intense que celle du nickel ; on élimine le cuivre par l'acide sulfhydrique.

Pour doser le nickel dans les aciers, on attaque 0 gr. 5 de métal par l'eau régale ; on fait deux séparations successives par l'ammoniaque et le sel ammoniac ; on étend à 500 cc. et on prélève trois prises d'essai de 50 cc.. A la première on ajoute 10 cc. de sulfocarbonate d'ammoniaque et à la deuxième 10 cc. de sulfocarbonate de potasse ; si la coloration est plus brune dans la première que dans la deuxième, le nickel est mélangé de cobalt et on fait la séparation par les procédés connus. Sinon, on compare la première à des types préparés au moyen d'une liqueur titrée d'azotate de nickel contenant 0 gr. 4 de nickel par litre et qui provient d'une solution plus concentrée vérifiée par un dosage électrolytique. On ajoute aux types du sel ammoniac. La troisième portion de 50 cc. du liquide ammoniacal sert à faire un second essai, en tenant compte des indications données par le premier, pour se placer dans les conditions les plus favorables.

Enfin, après avoir chassé l'ammoniaque, on s'assure que la solution ne donne aucune coloration avec le ferrocyanure de potassium, qui indiquerait la présence du cuivre ; si elle en contenait, on pourrait le doser colorimétriquement avec le ferrocyanure, et, comme il donne une coloration à peu près égale à celle du nickel, il suffirait de le retrancher du chiffre trouvé et qui représenterait

la somme du cuivre et du nickel. Il est préférable, cependant, d'éliminer, dans ce cas, le cuivre par l'hydrogène sulfuré, avant de faire le dosage colorimétrique.

Séparation du brome et de l'iode. — MM. IMBERT et COMPAN (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mars 1899). — M. Carnot a proposé de recourir, pour la séparation de l'iode et du brome, à un procédé consistant à traiter le mélange par l'acide sulfurique nitreux, qui déplace entièrement l'iode à froid, sans agir sur les bromures ; l'iode est alors enlevé par le sulfure de carbone et dosé par l'hyposulfite de soude ; puis on ajoute de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, et on chauffe à 100 degrés ; le brome est alors mis en liberté et séparé par le sulfure de carbone ; on ajoute sur celui-ci de l'iodure de potassium ; l'iode mis en liberté est dosé par l'hyposulfite, et, de son poids, on déduit celui du brome (1).

MM. Imbert et Compan proposent de remplacer, dans la première opération, l'acide sulfurique nitreux par le mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique employé dans la deuxième opération ; ce mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique ayant la propriété de précipiter l'iode à froid, on opère comme avec l'acide sulfurique nitreux ; on sépare l'iode immédiatement comme dans le procédé Carnot, avec le sulfure de carbone, et on le dose ; puis on chauffe à 100 degrés pour mettre l'iode en liberté, et on dose comme il est dit plus haut.

Dosage volumétrique du carbone. — MM. IMBERT et COMPAN (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mars 1899). — Le procédé proposé par MM. Imbert et Compan consiste à oxyder le carbone par une solution sulfurique d'acide chromique, à ajouter ensuite à la liqueur un excès d'iodure de potassium, à séparer par le sulfure de carbone l'iode mis en liberté et à doser cet iode par l'hyposulfite de soude. De très faibles quantités de carbone peuvent être dosées par ce procédé.

On prend un poids déterminé de carbone, qu'on place dans un vase de Bohême ; on ajoute un excès d'une solution titrée d'acide chromique et un peu de SO_3H^2 à 4 p. 100 ; le liquide est évaporé au bain de sable, puis, lorsqu'il est réduit à un faible volume, au bain-marie ; lorsque la liqueur est en consistance sirupeuse, elle prend une couleur jaune-verdâtre ; une teinte bleu-verdâtre indiquerait que la quantité d'acide chromique employée a été insuffisante pour oxyder complètement le carbone.

On introduit alors le résidu étendu d'eau dans une ampoule à brome ; on ajoute de l'iodure de potassium en excès, et, si l'iode n'est pas mis en liberté, on ajoute une nouvelle quantité d'acide

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, année 1898, page 73.

sulfurique à 4 p 100 : on épuise à quatre ou cinq reprises le liquide avec le sulfure de carbone, qu'on recueille dans un flacon bouché à l'émeri ; lorsque l'épuisement est complet, le sulfure reste incolore, et la liqueur surnageant a une teinte bleu-verdâtre.

La solution sulfo-carbonique est agitée avec du bicarbonate de soude à 5 p. 1,000, afin de neutraliser l'acide sulfurique libre, puis titrée au moyen de l'hyposulfite de soude.

Du volume d'hyposulfite employé, on déduit la quantité d'acide chromique restant, et, par différence, celui qui a disparu ; le poids du carbone est calculé, sachant que 400 parties d'acide chromique correspondent à 36 parties de carbone, et que, conséquemment, 11 gr. 11 d'acide chromique correspondent à 1 gr. de carbone.

Analyse de l'eau pour l'épuration chimique. — MM. LEO VIGNON et MEUNIER (*Comptes rendus* du 13 mars 1899, p. 683). — L'eau industrielle peut être épurée chimiquement :

1° Dans des réservoirs spéciaux par la chaux et le carbonate de soude, avec formation de carbonate de chaux et de sulfate de soude ;

2° Dans les chaudières à vapeur, par addition de carbonate de soude, rendant l'eau faiblement alcaline et amenant le dégagement de l'acide carbonique libre ou des bicarbonates et la précipitation de la chaux à l'état de carbonate.

La méthode analytique suivante permet de déterminer rapidement les éléments de l'épuration par le dosage de l'acide carbonique et la mesure directe de la quantité de carbonate de soude à employer.

1° *Dosage de l'acide carbonique libre ou à l'état de bicarbonate.* — L'acide carbonique décolore rapidement l'eau de chaux additionnée d'une solution alcoolique de phénolphtaléine ; la réaction est rapide dans une solution renfermant 50 p. 100 d'alcool éthylique, par suite de la précipitation immédiate du carbonate de chaux.

Dans une éprouvette graduée de 100 cc, bouchée à l'émeri, on introduit 50 cc. d'eau distillée bouillie, et on complète le volume à 100 cc. avec de l'alcool à 93° récemment bouilli ; on refroidit le mélange et on ajoute 10 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine à 5 p. 100. On verse alors dans l'éprouvette, au moyen d'une burette graduée en 1/10 de cc., de l'eau de chaux saturée renfermant par litre, à 15 degrés, 1 gr. 8 de Ca(OH)_2 , jusqu'à coloration rouge ; il faut 1 cc.. On a ainsi un type coloré.

Dans une éprouvette semblable à la première, on introduit 50 cc. de l'eau à analyser ; on complète à 100 cc. avec de l'alcool à 93° récemment bouilli, et on ajoute, après refroidissement, 10 gouttes de la solution de phénolphtaléine. On verse ensuite dans l'éprou-

vette la solution d'eau de chaux, jusqu'à coloration rouge persistante identique à celle du type. Soit n le nombre de cc. d'eau de chaux employée, déduction faite de 1 cc. du type; le volume d'acide carbonique, contenu dans un litre d'eau et exprimé en cc., sera de :

$$\frac{n \times 1,8 \times 22 \times 1000}{50 \times 37 \times 1.9774} = \frac{n \times 1,8 \times 0,3 \times 1000}{50} n = \times 10,8$$

2° *Dosage du carbonate de soude nécessaire à la transformation des chlorures et sulfates.* — En additionnant l'eau de son volume d'alcool, les chlorures et sulfates de calcium et de magnésium dissous sont intégralement et rapidement transformés en carbonates par l'action d'une solution de carbonate de soude.

On prépare un type coloré en mettant, dans une éprouvette de 100 cc., bouchée à l'émeri, 50 cc. d'eau distillée bouillie, complétant le volume à 100 cc. avec de l'alcool bouilli, refroidissant et ajoutant 10 gouttes de la solution de phénolphthaléine précédente et 3 cc. d'une solution de carbonate de soude à 1 gr. par litre.

Dans une capsule de nickel, on fait bouillir pendant cinq minutes 50 cc. de l'eau à analyser; on verse cette eau dans une éprouvette semblable à celle du type et on rince la capsule avec de l'eau distillée que l'on fait bouillir. On complète ensuite le volume à 50 cc. avec cette eau; on ajoute 50 cc. d'alcool récemment bouilli; on refroidit le mélange; on ajoute 10 gouttes de la solution de phénolphthaléine et on verse la solution titrée de carbonate de soude à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce que l'on obtienne, après agitation, une coloration identique à celle du type.

Soit n le nombre de cc. employés dans cette opération; la quantité de carbonate de soude nécessaire pour la transformation intégrale des chlorures et sulfates sera, en gr., par litre d'eau.

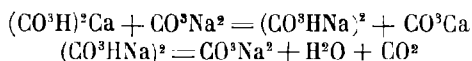
$$Q = \frac{n}{50} = 0,02 \times n$$

Pour les calculs, il faut distinguer deux cas :

1° *Epuration par la chaux et le carbonate de soude dans un réservoir séparé.* — On emploiera 2 gr. 51 de CaO par litre d'acide carbonique et la quantité de carbonate de soude indiquée directement par l'analyse. Ces quantités de réactifs sont théoriques; dans la pratique, il y a lieu de les diminuer par tâtonnements, suivant les conditions de l'épuration (température, durée de contact des réactifs et de l'eau, etc.). Toutefois, au moment de son emploi, 50 cc. de l'eau épurée ne devront pas se colorer à l'ébullition par addition de 10 gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine.

2° *Emploi de l'eau dans les chaudières à vapeur.* — La réaction est intégrale, tant à cause de la température que par suite de la concentration que l'eau subit.

Il faut employer $\frac{1}{4}$ gr. 76 de carbonate de soude par litre d'acide carbonique ; cette quantité, se régénérant constamment, devra être employée une fois pour toutes pour le volume d'eau moyen de la chaudière.



Pour les chlorures et sulfates, on prendra la quantité de carbonate de soude indiquée par l'analyse et calculée proportionnellement au volume total de l'eau introduite dans la chaudière.

Séparation de la méthyléthylacétone d'avec l'alcool éthylique.— MM. A. et P. BUISINE (*Journ. pharm. et chimie* du 1^{er} mai 1899). — Dans une note que nous avons analysée dans le numéro de mai 1899 de ce Recueil (page 169), M. Duchemin affirme qu'il est possible de régénérer l'alcool lorsqu'il a été dénaturé par la méthyléthylacétone, et il indique le moyen de pratiquer cette régénération.

MM. Buisine font d'abord remarquer que le procédé indiqué par M. Duchemin n'est autre chose que le procédé imaginé par M. Arachequesne pour régénérer l'alcool, lorsqu'il est dénaturé par le système actuel, c'est-à-dire par le mélange qu'on désigne sous le nom de méthylène-régie.

Bien que M. Arachequesne ait rendu public son procédé de régénération de l'alcool, aucun fraudeur ne l'a employé, et cela pour plusieurs raisons ; tout d'abord, l'opération n'est pas aussi simple que M. Duchemin le prétend ; d'autre part, elle nécessite un matériel assez important pour un fraudeur obligé de travailler clandestinement ; enfin, en opérant sur de notables quantités d'alcool, la réaction est souvent violente et ne peut guère s'effectuer sans danger.

Les mêmes inconvénients retiendraient les fraudeurs tentés de régénérer l'alcool après sa dénaturation au moyen de la méthyléthylacétone ; mais ce qui les empêcherait surtout de pratiquer cette régénération, c'est qu'il est matériellement impossible, quoi qu'en dise M. Duchemin, d'obtenir 95 p. 100 en alcool bon goût de l'alcool mis en œuvre. L'alcool traité par le procédé de M. Arachequesne, c'est-à-dire par le chlorure de chaux, ne peut être comparé aux alcools bon goût ; il conserve une saveur infecte, qui est encore plus répugnante lorsqu'il est dilué pour être ramené au degré des alcools de consommation.

Cette odeur, que conserve l'alcool après une tentative de régénération, tient à plusieurs causes.

En premier lieu, l'alcool régénéré retient certains produits de l'huile d'acétone sur lesquels le chlorure de chaux est sans action : outre la méthyléthylacétone, qui y entre pour 60 p. 100 environ, l'huile d'acétone du suint renferme des produits non acétoniques d'odeur infecte.

En second lieu, l'alcool régénéré renferme, même après plusieurs rectifications, des composés chlorés qui sont faciles à déceler dans la flamme, avec la perle d'oxyde de cuivre ; outre la difficulté qu'on a à séparer la totalité du chloroforme par rectification, il se forme probablement, même en opérant à basse température, aux dépens de certains produits du dénaturant, des composés chlorés qu'on ne peut éliminer complètement.

Enfin, la réaction du chlorure de chaux sur les acétones diverses de l'huile d'acétone du suint est incomplète ; on retrouve dans l'alcool obtenu des traces d'acétone décelables par l'acétate de phénylhydrazine ou par leurs oximes, au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine.

En définitive, d'après MM. Buisine, la régénération de l'alcool, lorsqu'il a été dénaturé par l'huile d'acétone, est une opération trop compliquée et trop dangereuse pour des fraudeurs, mais, en admettant que ces inconvénients ne retiennent pas ces derniers, le produit qu'ils obtiendraient serait très difficilement utilisable, surtout pour la fabrication des liqueurs, et, de plus, l'alcool régénéré serait facilement reconnaissable.

Réaction colorée du radical benzoyle. — M. DENIGÈS (*Bulletin Soc. de pharm. de Bordeaux*, mars 1899). — M. Denigès a montré que l'acide sulfurique formolé à 2 p. 100 peut servir à différencier les polyphénols (1) ; il propose aujourd'hui d'employer le même réactif pour caractériser les composés renfermant le radical benzoyle (C^6H^5CO) ; pour opérer, on introduit dans un tube quelques parcelles du composé benzoylé avec 2 ou 3 cc. d'acide sulfurique formolé et un thermomètre ; on chauffe avec précaution, et, si la substance contient le radical benzoyle, on voit apparaître, vers 120 degrés, une coloration rouge-brunâtre, présentant une bande d'absorption large, mais un peu diffuse, dans la région verte du spectre.

Cette coloration est facilement obtenue avec le chlorure de benzoyle (C^6H^5CO, Cl) l'acide benzoïque (C^6H^5CO, OH), l'anhydride benzoylacétique ($C^6H^5CO, C^2H^3O^2$), l'acide benzolactique ($C^6H^5CO, C^3H^5O^3$), la benzamide (C^6H^5CO, AzH^2), l'acide hippurique ($C^6H^5CO, AzHC^2H^3O^2$), la cocaïne ($C^6H^5CO, C^{10}H^{16}AzO^3$).

D'autres substances produisent la même coloration, mais celle-ci se manifeste à des températures autres que celle de 120 degrés ; ainsi, le phénol, les polyphénols, les alcaloïdes de l'opium, etc., agissent à froid ; les produits salicylés se colorent au-dessous de 100 degrés.

La présence du radical benzoyle peut être masquée, si le noyau auquel il est fixé ou si les groupements qui l'environnent sont susceptibles d'agir au-dessous de 120 degrés sur l'acide sulfurique

1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 381.

que formolé ; tel est le cas des orthoformes et de l'aldéhyde benzoïque.

Dosage volumétrique rapide de l'acide urique. —

MM. BLAREZ et TOURROU (*Bulletin Soc. pharm. de Bordeaux*, mars 1899). — Le procédé de dosage de l'acide urique qui fait l'objet de cet article présente de grandes ressemblances avec celui publié par M. Mallet, dans le numéro de mars de ce Recueil (page 82) ; aussi, les auteurs font-ils remarquer, dans une note, que la méthode qu'ils font connaître a été communiquée par eux à la Société de pharmacie de Bordeaux dans sa séance du 9 mars dernier.

Voici le mode opératoire indiqué par MM. Blarez et Tourrou ; on prend, dans un matras de 250 cc., 37 cc. d'urine (la moitié de 74 cc.), qu'on additionne de 5 cc. de solution saturée de carbonate de soude, afin de précipiter les phosphates, qu'on laisse dans l'urine et qui ne gêneront pas les opérations ultérieures.

D'autre part, dans une éprouvette graduée, on mesure 5 cc. de liqueur de Fehling, qu'on additionne de solution de bisulfite de soude ou, de préférence, de bisulfite de potasse ; il se forme un précipité bleuâtre, qui passe au vert, puis au jaune verdâtre ; en ajoutant un peu de bisulfite, le précipité disparaît et le liquide devient limpide et incolore.

Cette liqueur cuivreuse est versée dans l'urine ; on agite ; il se forme un précipité ; après repos, on filtre ; on lave à trois ou quatre reprises à l'eau distillée ; après le dernier lavage, le filtre est introduit, encore humide, dans un ballon contenant 150 cc. d'eau ; on agite très violemment ; l'urate cuivreux se divise dans le liquide ; on verse 10 cc. d'acide sulfurique à 50 p. 100 ; on agite encore ; le liquide s'éclaircit, quoique tenant en suspension des fragments de papier à filtrer ; en effet, le cuivre est passé à l'état de sulfate cuivrique, tandis que l'acide urique, à l'état naissant, est en solution dans la liqueur ; on attend pendant quelques minutes, afin de laisser à la totalité du cuivre le temps de s'oxyder pour passer à l'état de sel cuivrique ; puis, on ajoute, avec une burette graduée, une solution décimale de permanganate de potasse (3 gr. 16 par litre), jusqu'à coloration rose persistante.

Le nombre de dixièmes de cc. de liqueur de caméléon employée, multiplié par 2, indique le nombre de centigr. d'acide urique contenu dans un litre d'urine ; si l'on employait la liqueur de caméléon demi-décime (1 gr. 58 par litre), on n'aurait pas besoin de multiplier par 2.

On peut encore faire la lecture directe, sans doubler le résultat, en prenant 74 cc. d'urine au lieu de 37 ; dans ce cas, il faut doubler la quantité de liqueur de Fehling employée.

Pourquoi faut-il prendre 74 cc. d'urine (ou la moitié 37 cc., en doublant le résultat trouvé) pour que la solution décimale de camé-

l'éon soit à lecture directe? En voici la raison : comme on sait que 1 cc. de caméléon décime est décoloré par 0 gr. 0074 d'acide urique, si l'on fait une solution de cet acide à 1 gr. ou 100 centigr. par litre, 74 cc. de cette solution, renfermant 0 gr. 074 d'acide urique, décoloreront exactement 10 cc. ou 100 dixièmes de cc. de caméléon décime, et le nombre de dixièmes de cc. (100) représente bien la quantité de centigr. renfermés dans le litre d'acide urique. Donc, si l'on prend 74 cc. de solution d'acide urique à un titre quelconque, le nombre de dixièmes de cc. de caméléon qui seront décolorés représentera le nombre de centigr. d'acide urique par litre de solution.

Cette méthode est rapide et commode ; elle offre, comme le procédé de M. Denigès, l'inconvénient de donner des résultats un peu forts, lorsque l'urine contient des bases sarciniques ou xanthiques en notable proportion.

Dosage volumétrique du glucose. — M. L. GARNIER (*Journ. de pharm. et chimie* du 1^{er} avril 1899). — Le procédé qu'emploie M. Garnier n'est qu'une modification du procédé d'Haen-Lehmann ; il consiste à oxyder d'un seul coup la solution sucrée par un excès de liqueur cupro-potassique, à faire bouillir, et à doser l'excès de peroxyde de cuivre en présence de SO^4H^2 , à l'aide de l'iode de potassium et de l'amidon, par l'iode déplacé, iode qu'on titre au moyen de l'hyposulfite de soude.

Les liqueurs titrées suivantes sont nécessaires :

1^o Solution de 34 gr. 639 de sulfate de cuivre (purifié par cristallisation brouillée et séché entre des feuilles de papier buvard) dans une quantité d'eau distillée suffisante pour faire un litre à 15 degrés.

2^o Solution de 173 gr. de sel de Seignette pur dans 480 cc. de lessive de soude de densité 1, 14, étendue exactement au litre.

Le mélange de 10 cc. de chacune de ces deux solutions, fait au moment du besoin, correspond à 10 cc. de liqueur de Fehling et représente 0 gr. 05 de glucose.

3^o Solution de 1 gr. d'iode pur et sec dans l'eau contenant 1 gr. 20 d'iodure de potassium exempt d'iodate, de manière à avoir un volume de 200 cc..

4^o Solution d'hyposulfite de soude pur équivalente à la solution d'iode.

5^o Solution d'iodure de potassium à 10 p. 100.

6^o Empois d'amidon à 1 p. 100 récemment préparé.

On commence par oxyder le glucose au moyen de la liqueur cupro-potassique ; à cet effet, on prend 25 cc. de chacune des deux premières solutions ; on ajoute 50 cc. d'eau et on porte à l'ébullition ; on verse d'un seul coup un volume v de la solution sucrée à analyser, volume qui doit être insuffisant pour réduire tout l'oxyde cuivrique de la liqueur ; on maintient l'ébullition

pendant deux minutes et on verse le liquide chaud qui surnage l'oxydure dans une fiole jaugée de 250 cc.; on lave la capsule à l'eau distillée bouillante, qu'on ajoute dans la fiole jaugée; on refroidit dans l'eau; on complète 250 cc. avec de l'eau froide et on agite; on laisse reposer jusqu'à éclaircissement absolu, ce qui exige de deux à six heures.

On procède ensuite à la deuxième partie de l'opération, c'est-à-dire au dosage du cuivre en excès; à cet effet, on prend un flacon à large col de 80 cc., bouché à l'émeri, dans lequel on introduit 5 cc. de liqueur cupro-potassique primitive (2 cc. 5 de chacune des deux liqueurs), et on dilue avec 20 cc. d'eau distillée; on prend ensuite un deuxième flacon semblable, dans lequel on introduit 25 cc. du liquide cuprique partiellement réduit par la solution sucrée; la différence de titre des deux liqueurs représente le cuivre réduit. Dans chaque flacon, on ajoute 1 cc. de SO^2H^2 au tiers en volume; on agite et on ajoute 10 cc. de solution d'iodeure de potassium; on bouche les flacons; on agite et on abandonne au repos pendant dix minutes; puis on procède au titrage de l'iode déplacé.

On a deux burettes respectivement remplies d'hyposulfite de soude et de solution iodée équivalente; on verse l'hyposulfite dans le flacon, jusqu'à décoloration presque complète, en agitant après chaque addition; on ajoute 2 cc. d'empois, et on achève la décoloration (trouble laiteux un peu rose) par un léger excès d'hyposulfite; on revient alors en arrière à l'aide de la solution iodée, et, par tâtonnement, mais facilement et rapidement, on arrive à la limite marquée par la recoloration en gris violet bleu, après addition d'une goutte d'iode et décoloration par une goutte d'hyposulfite.

Étant donné que les 5 cc. de liqueur cupro-potassique sur lesquels on opère correspondent à 0 gr. 0125 de glucose, la proportion de sucre pour 100 de liquide sera donnée par la formule

$$x = 12.50 \times \frac{N - n}{N v},$$
 dans laquelle N représente le nombre de

cc. de solution d'hyposulfite employés pour doser l'iode mis en liberté dans le flacon de liqueur cupro-potassique non réduite, et n le nombre de cc. d'hyposulfite employés pour le même dosage dans le flacon où la liqueur a été partiellement réduite. v est le volume de solution sucrée ajouté à la liqueur cupro-potassique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Vérification des poids atomiques (*Berichte d. deutsche chem. Gesellschaft*, 1898, p. 2764). — La Société chimique alle-

mande ayant nommé une Commission composée de MM. Landolt, Ostwald et K. Seubert, pour la revision et la détermination exacte des poids atomiques qu'il convient d'adopter pour le calcul des analyses (on sait qu'une certaine confusion règne dans ces nombres et que beaucoup d'ouvrages appréciés leur assignent des valeurs différentes), voici les résultats des opérations auxquelles s'est livrée cette Commission :

Le poids atomique de l'oxygène, 16, a été choisi comme base et a servi pour établir comparativement celui des autres éléments. Il eût été peut-être plus rationnel d'adopter celui de l'hydrogène, qui est l'unité d'origine, mais des considérations spéciales, d'ailleurs longuement développées dans le rapport, ont guidé les membres de la Commission dans ce choix.

Voici les valeurs les plus vraisemblables qui sont proposées. (Nous nous restreignons, bien entendu, aux éléments ordinaires, quoique la Commission donne les poids atomiques des terres rares et des corps récemment découverts. Les éléments accompagnés d'un point d'interrogation sont ceux pour lesquels il y a erreur possible dans le poids indiqué ou incertitude quant à leur homogénéité).

Antimoine	120.00	Iode	126.85
Argent	107.93	Lithium	7.03
Arsenic	75.00	Magnésium	24.36
Azote	14.04	Manganèse	55.00
Baryum	137.40	Mercure	200.30
Bismuth	208.50	Molybdène	96.00
Bore	11.00	Nickel	58.70
Brome	79.96	Oxygène	16.00
Cadmium	112.00	Or	197.20
Calcium	40.00	Phosphore	31.00
Carbone	12.00	Platine	194.80
Chlore	35.45	Plomb	206.90
Chrome	52.10	Potassium	39.15
Cobalt	59.00	Sodium	23.05
Cuivre	63.60	Soufre	32.06
Etain	118.50	Strontium	87.60
Fer	56.00	Uranium	239.50
Fluor	19.00	Wolframe ou Tungstène ..	184.00
Hélium	4 (?)	Zinc	65.40
Hydrogène	1.01		

En ce qui concerne l'hydrogène, son poids exact, à 1/100 près, est 1,008 ; on l'a arrondi à 1,01. C. F.

Dosage du zinc et du manganèse à l'état de sulfure. — M. E. MURMANN (*Monatsh. f. Chemie*, 8 octobre 1898, p. 404). — L'auteur conseille d'opérer la précipitation de ces sulfures après addition à la liqueur d'une petite quantité de chlorure mercurique. La filtration et le lavage du précipité ainsi obtenu sont plus faciles ; le sulfure de mercure est volatilisé pendant la calcination par le procédé de Rose.

L'emploi d'un sel de mercure, pour l'obtention d'un filtrat limpide, a déjà été indiqué d'une manière générale par M. de Koninck (1).

Antony et Benelli l'ont recommandé pour aider à recueillir les minimales quantités de sulfure plombique obtenues en traitant les eaux potables par l'hydrogène sulfuré (2).

Dosage rapide de petites quantités de phosphore, dans les pâtes phosphorées. — M. LESTER REED (*The Analyst*, 1899, p. 33). — Lorsqu'on ajoute graduellement une solution de brome dans le sulfure de carbone à une solution de phosphore dans le même liquide, la coloration du brome disparaît, et il se produit le composé PhBr^3 . Si, au contraire, on opère en présence d'alcool contenant une petite proportion d'eau, la réaction donne le composé PhBr^5 , et, dans ce cas, la fin de celle-ci est accusée par une coloration jaune de la couche d'alcool, coloration qui persiste pendant une ou deux minutes. Cette dernière réaction ne paraît pas être influencée par la présence de la farine ou du glucose.

L'auteur a basé sur ces faits une méthode rapide pour le dosage du phosphore libre dans les pâtes phosphorées : On prépare une solution de 5 ou 10 gr. de brome dans 50 cc. de sulfure de carbone. Cette solution est titrée au moyen d'un poids connu de phosphore blanc, dissous dans 20 cc. de sulfure de carbone ; celle-ci est placée dans une fiole bouchée, et, pour se placer dans les mêmes conditions que lorsqu'on procède à l'analyse d'une pâte, on y ajoute environ 1 gr. d'un mélange de farine et de glucose, ces deux corps malaxés avec un peu d'eau, puis 5 cc. d'alcool absolu (celui-ci est ajouté à la pâte jusqu'à ce qu'elle soit bien désagrégée). On verse alors goutte à goutte la solution de brome placée dans une burette, en agitant continuellement, jusqu'à ce que l'on obtienne une coloration jaune permanente de la couche alcoolique surnageante.

On place ensuite un poids connu de pâte phosphorée dans une fiole ; on l'additionne de 5 cc. d'alcool absolu ; on agite de façon à désagréger la pâte, et on procède au titrage de la même façon que précédemment.

Dans le cas où il pourrait exister quelques traces de phosphite provenant d'une légère oxydation du phosphore, il est nécessaire de déterminer la quantité de brome employée à oxyder ce composé ; pour cela, on procède à un titrage sur un extrait filtré de la pâte, obtenu en employant de l'alcool à 50°.

H. C.

(1) *Traité de chimie analytique*, t. I, p. 30.

(2) *Gaz. ch. ital.*, 1896, t. I, p. 218.

Dosage du silicium dans l'acier. — M. G. AUCHY (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, 1898, p. 547). — En suivant la méthode indiquée par Drown pour le dosage du silicium dans l'acier, l'auteur a remarqué qu'une partie de la silice formée échappe à la déshydratation, car SO^+H^2 employé à l'attaque, vers la fin de l'évaporation, se concentre, et les sels ferriques, insolubles dans ces conditions, enveloppent la silice gélatineuse et la protègent contre l'action déshydratante de la chaleur.

Pour obvier à cet inconvénient, l'auteur recommande d'attaquer le métal avec de l'eau régale et SO^+H^2 , au lieu de SO^+H^2 et AzO^3H ; le liquide est rapidement évaporé dans une capsule de porcelaine placée sur un bain de sable; la capsule est recouverte par un verre de montre suspendu au moyen de baguettes de verre. Dans ces conditions, les sels de fer restent dissous jusqu'à la fin de l'évaporation, et, lorsqu'ils cristallisent, les vapeurs de SO^+H^2 commencent à apparaître. Si l'on filtre la silice ainsi séparée et si l'on fait une seconde évaporation, on ne trouve plus que des traces de silice.

Par ce procédé, l'évaporation se fait sans soubresauts, et il n'est besoin d'aucune surveillance.

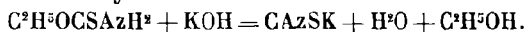
H. G.

Recherche du sulfure de carbone. — M. H. MELZER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1898, p. 347-359). — On peut effectuer la recherche du sulfure de carbone :

1^o *Par sa transformation en mercaptan.* — Une goutte de sulfure de carbone, traitée par une solution alcoolique de potasse, forme un précipité de xanthogénate de potasse. On ajoute alors 10 gouttes d'iode d'éthyle, et l'on chauffe de un quart à une demi-minute. Après refroidissement et saturation par HCl, on perçoit fortement l'odeur nauséabonde et caractéristique du mercaptan.

2^o *Par formation de sulfocyanure de potassium.* — Dans le traitement du sulfure de carbone par la solution alcoolique de potasse, l'iode d'éthyle et l'ammoniaque, il se forme, à côté du mercaptan, l'éther éthylique de l'acide thiocarbamique.

Si l'on ajoute alors à la liqueur un excès de solution alcoolique de potasse et que l'on chauffe fortement, cet éther se décompose en sulfocyanure et alcool.



Après refroidissement et saturation par HCl, on obtient, par le chlorure ferrique, la coloration rouge caractéristique des sulfocyanures. 1 cc. d'une solution à 1 p. 100 de sulfure de carbone donne encore nettement la réaction. On obtient encore la formation de sulfocyanure en faisant passer les vapeurs de sulfure de carbone à travers un tube chauffé au rouge et contenant du cyanure de potassium.

L'appareil se compose d'un ballon contenant la solution à essayer et dont le bouchon est muni de deux tubes, l'un plon-

geant dans le liquide et y amenant un courant de CO^2 , qui se charge des vapeurs de sulfure de carbone et s'échappe par l'autre tubulure, qui est réunie à un tube en U contenant de l'acétate de plomb destiné à retenir, le cas échéant, l'hydrogène sulfuré. De là, le gaz se dessèche en traversant un tube à chlorure de calcium et passe ensuite dans un grand tube à combustion de un mètre de long et 4 centimètre de diamètre, contenant quelques gr. de cyanure de potassium pulvérisé et étalé en couche mince.

Quand les gaz ont passé environ un quart ou une demi-heure sur le cyanure chauffé au rouge, on laisse refroidir lentement, et l'on dissout dans l'eau le contenu du tube à combustion. Cette solution, neutralisée par HCl , donne, dans le cas de la présence du sulfure de carbone, la coloration rouge avec une goutte de chlorure ferrique. La sensibilité limite correspond à environ 0 gr. 005 de sulfure de carbone.

RECHERCHE DU SULFURE DE CARBONE DANS L'AIR. — Dans une chambre de 50 mètres cubes, on pulvérise 50 gr. de sulfure de carbone et l'on enlève 45 litres de l'air de cette chambre au moyen d'un aspirateur. Ce volume d'air, mélangé avec une forte proportion de CO^2 , est dirigé, comme il est dit plus haut, sur du cyanure de potassium chauffé au rouge. Après refroidissement, on essaye la réaction du chlorure de fer. L'air essayé donne une coloration rouge sang intense.

Cette méthode de recherche du sulfure de carbone dans l'air n'est bonne qu'autant qu'il ne s'y trouve pas d'autres composés sulfurés volatils qui ne sont pas fixés par la solution d'acétate de plomb.

F. S.

Recherche du phénol et de la benzaldéhyde. — M. H. MELZER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1898, p. 347-359). — A 1 cc. de la solution aqueuse qu'on suppose contenir du phénol, on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 concentré et quelques gouttes de benzaldéhyde et l'on chauffe le tout.

Si, au contraire, c'est la benzaldéhyde que l'on recherche, on ajoute quelques gouttes de phénol et SO^4H^2 . La masse, jaune brune au début, devient rouge foncé sous l'action de la chaleur, et, dans les solutions concentrées, il se sépare des résines rouges. Après refroidissement, on ajoute 10 cc. d'eau et assez de solution de potasse à 20 p. 100 pour alcaliniser le tout. Dans le cas de la présence d'un des corps en question, il se produit une magnifique coloration violet-bleu. L'éther, par agitation, enlève la matière colorante. Les acides décolorent le liquide. La limite de sensibilité correspond à une teneur de 0 gr. 0005 de phénol.

F. S.

Réactions de la conine et de la nicotine. — M. H. MELZER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1898, p. 347-359). — Le sulfure

de carbone agit d'une façon violente sur laconiine en dégageant beaucoup de chaleur. La masse s'épaissit beaucoup et se teinte en jaune intense. On opère comme suit pour caractériser la coniine. On verse quelques gouttes de sulfure de carbone dans la solution alcoolique de coniine et on laisse reposer un instant ; puis on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (1 p. 200), et, selon la concentration, on obtient un précipité ou une coloration allant du jaune au brun foncé. Avec le perchlorure de fer ordinaire très étendu (1 p. 100), on obtient, dans les mêmes conditions, une coloration brune foncée. La nicotine, dans les mêmes conditions, donne une coloration jaunâtre, bien moins intense et facile à distinguer de celle que prend la coniine. Enfin, une solution de cette dernière, brunie sous l'action du sulfate de cuivre, agitée avec de l'éther, lui cède sa coloration brune et se décolore. Cette réaction reste encore sensible dans une solution de coniine à 1 p. 10.000. Il faut éviter un excès de sulfate de cuivre ; 2 à 3 gouttes de solution (1 p. 200) sont toujours suffisantes.

RECHERCHE DE LA NICOTINE PAR L'ÉPICHLORHYDRINE. — La nicotine se combine avec l'épichlorhydrine vers 120 à 130 degrés. Dans les solutions concentrées, la réaction peut devenir très violente. Il se forme des bases fortement colorées en rouge brun. Cette réaction se produit même assez nettement dans les solutions étendues de nicotine, mais il faut, pour l'obtenir, maintenir la température pendant un certain temps.

On opère comme suit : on dissout une goutte de nicotine dans 2 à 3 cc. d'épichlorhydrine, et on porte à l'ébullition. On obtient une coloration rouge foncé. La coniine, dans les mêmes conditions, ne donne rien.

F. S.

Détermination du point de fusion des graisses et des cires. — M. Ed. DOWZARD (*Chemical News*, 1899, p. 150). — Cette méthode est basée sur les faits suivants : si deux fils de platine, chargés à leur extrémité inférieure de graisse ou de cire, et plongeant dans du mercure, que l'on chauffe graduellement, sont réunis aux deux fils d'une pile sur le parcours de laquelle on a placé une sonnerie, aussitôt que la graisse ou la cire est fondue, le circuit est ouvert et la sonnerie fonctionne ; à cet instant, correspond le point exact de fusion.

L'appareil se compose de deux fils de platine assez gros A (fig. 1), terminés en crochet à leur partie inférieure et soudés à leur partie supérieure dans un tube de verre C, chacun d'eux ; est réuni dans le tube avec un fil de cuivre B. Ces deux fils, ainsi disposés, sont plongés dans la substance dont on veut déterminer le point de fusion et qui a été préalablement fondue dans une petite capsule ; celle-ci y adhère, et, après refroidissement, le crochet

ammoniacal). Ainsi avec un tamis à 26 mailles par centimètre carré, il a trouvé 4,07 p. 100 d'alcaloïdes; avec un tamis à 43 mailles, 5,84 p. 100 d'alcaloïdes.

L'auteur emploie, pour l'extraction des alcaloïdes, la solution aqueuse concentrée d'hydrate de chloral dont il est fait usage en micrographie.

Il s'est arrêté au procédé suivant : 10 gr. d'écorce en poudre sont humectés uniformément avec une solution de 20 gr. d'hydrate de chloral dans 12 cc. 5 d'eau, et on abandonne le mélange pendant la nuit.

L'écorce se gonfle et se présente le lendemain sous l'aspect d'une masse visqueuse ; après avoir ajouté au mélange 150 cc. d'alcool à 61° et 2 gr. de HCl à 25 p. 100, on chauffe pendant une demi-heure, au bain-marie, au réfrigérant ascendant ; on filtre sur du coton de verre, et on épuise le résidu à la trompe avec de l'alcool à 61°, chaud et légèrement acidulé par HCl.

La liqueur contenant la totalité des alcaloïdes est évaporée dans une capsule de porcelaine, jusqu'à consistance sirupeuse ; on y ajoute alors, avec précaution, quelques gouttes d'HCl et un peu d'eau, en agitant, jusqu'à ce que la quantité de résine qui se sépare n'augmente plus. Il faut opérer de telle sorte que la résine se précipite en flocons et non en grumeaux, lesquels pourraient retenir mécaniquement des alcaloïdes. On filtre à la trompe sur du coton de verre ; on lave à l'eau acidulée avec HCl le résidu soigneusement malaxé. La solution alcaloïdique ainsi obtenue est versée dans une boule à décantation et alcalinisée avec de la lessive de soude (*et non avec de l'ammoniaque*). On agite immédiatement le liquide avec du chloroforme, et on l'épuise en trois fois par 100, 50 et 50 cc. de ce dissolvant. Les solutions réunies sont débarrassées de leurs alcaloïdes par HCl à 2 p. 100. On agite alors le chloroforme avec 100 cc., 50 cc., puis 50 cc. de cette eau acidulée, et enfin on lave avec 50 cc. d'eau distillée. Les solutions acides jaunâtres sont réunies dans une boule à décanter avec 100 cc. d'éther ; après avoir alcalinisé par la soude, on agite et on sépare la couche étherée ; on répète la même opération avec deux fois 50 cc. d'éther. Cette agitation avec l'éther doit se faire rapidement, pour que les alcaloïdes difficilement solubles dans l'éther n'aient pas le temps de se séparer. On chasse l'éther par distillation, et le résidu, séché à 100 degrés, est pesé. Les rendements sont les mêmes, quel que soit le tamis employé. De plus, les alcaloïdes sont beaucoup plus purs que ceux obtenus par les autres procédés.

L'auteur fait remarquer que le procédé de dosage employé par la Pharmacopée allemande est le plus mauvais de tous au point de vue du rendement.

J. W.

Dosage de la matière colorante du safran. — M. L. DOWZARD (*Pharmaceutical Journal*, 1898, II, p. 443). — On prépare d'abord une solution d'acide chromique à 78 gr. 7 par litre. Ce liquide a un pouvoir tinctorial égal à celui de 15 centigr. de crocine brute en solution dans 100 cc. d'eau.

On considère comme crocine brute le produit obtenu en épuisant le safran par l'éther, séchant, épuisant le résidu par l'alcool à 50° et évaporant à siccité cette solution alcoolique.

L'échantillon de safran à essayer est pulvérisé grossièrement ; on en pèse 0 gr. 2, qu'on introduit dans une éprouvette bouchée de 35 cc. avec 20 cc. d'alcool à 50°. L'éprouvette, bouchée soigneusement, est maintenue pendant deux heures et demie au bain-marie à 50 degrés ; la solution refroidie est filtrée : 10 cc. (0 gr. 1 de safran) du filtratum sont dilués avec une quantité suffisante d'eau pour obtenir 50 cc., et le liquide est comparé colorimétriquement avec 50 cc. de solution type d'acide chromique. On a trouvé ainsi jusqu'à 75 p. 100 de crocine brute : un bon safran ne doit pas en contenir moins de 50 p. 100. A. D.

Recherche du baume de gurjum dans le baume de copahu. — M. HENDERSON (*Pharmaceutical Journal*, 1898 p. 645.) — La Pharmacopée anglaise dit que, lorsqu'on ajoute 2 gouttes de baume de copahu à 20 parties de sulfure de carbone, la production d'une coloration violette *passagère* indique la présence du baume de gurjum dans le copahu. Le mot *passagère* est inexact : d'après Fluckiger et Hanbury, la couleur serait rouge pourpre intense et deviendrait violette au bout de quelques minutes. La Pharmacopée des Etats-Unis cite simplement la coloration violette. Une partie de baume de gurjum (*Dipterocarpus turbinatus*), ayant été mélangée avec 7 parties de copahu, a donné, au bout d'une minute ou deux, une coloration violette qui a duré pendant une heure. Le second essai (action de l'acide acétique et de l'acide azotique) n'a donné aucune coloration ; mais, en augmentant la proportion de baume de gurjum (un quart au lieu d'un huitième), la couleur pourpre se produit au bout d'une heure ; la coloration ne doit pas se produire tout de suite. (1) A. D.

Dosage de l'acide lupulique dans le houblon. — M. LINTNER (*Zeits. ges. Brauw.*, 1898, p. 407). — Le procédé recommandé par l'auteur, pour le dosage de l'acide lupulique (principe amer du houblon), n'est pas rigoureusement scientifique, mais il présente une valeur conventionnelle suffisante.

Il consiste à prendre un ballon jaugé à 505 cc., dans lequel

(1) L'auteur oublie de dire que la réaction indiquée par la Pharmacopée britannique se produit au contact d'une goutte d'un mélange à parties égales d'acide azotique et d'acide sulfurique.
(Note du traducteur.)

on place 20 gr. de houblon avec 300 cc. d'éther de pétrole (point d'ébullition 30 à 50 degrés) et surmonté d'un réfrigérant à reflux ; après avoir maintenu l'appareil pendant huit heures au bain-marie, on filtre ; on prend 100 cc. de liquide (représentant 2 gr. de houblon), qu'on additionne de 80 cc. d'alcool, et on titre avec la lessive de potasse alcoolique N/10, en présence de la phénolphthaléine comme indicateur. Le poids moléculaire de l'acide lupulique étant 400, on peut calculer la quantité contenue dans le liquide.

Dans plusieurs échantillons de houblon essayés par l'auteur, cette quantité variait de 12,7 à 14,6 p. 100. Quelquefois il a trouvé 7,04 p. 100.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Traité élémentaire de chimie organique, par MM. BERTHELOT et E. JUNGFLAISCH ; 4^e édition. — Tome premier. — 1 volume grand in-8^o de 752 pages (Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins). — Prix : 20 francs. — L'ouvrage de MM. Berthelot et Jungfleisch est un des meilleurs ouvrages de fond de la littérature chimique française. Aussi, est-il intéressant de signaler l'apparition de sa 4^e édition.

Les auteurs déclarent, dans leur préface, qu'ils ont conservé la marche antérieurement adoptée, celle-ci étant appuyée depuis 40 ans par l'assentiment du public et le succès des élèves qu'elle a formés.

MM. Berthelot et Jungfleisch ont adopté, dans cette nouvelle édition, la notation atomique, qui est aujourd'hui à peu près universellement employée. Ils n'en ont pas moins conservé le plan fondamental de l'ouvrage, établi sur la méthode de synthèse des composés organiques à partir des éléments, et sur la coordination des synthèses d'après les fonctions chimiques.

Après avoir, dans les premiers chapitres, traité des généralités (objet et méthodes de la chimie organique, analyse élémentaire, formules, classification des substances organiques), les auteurs traitent successivement des carbures d'hydrogène, des alcools et de leurs éthers, des aldéhydes. Dans cette dernière partie du livre, sont étudiés les saccharoses, les polysaccharides et les glucosides.

Certains de ces sujets ont dû, en raison des progrès de la science, recevoir un développement beaucoup plus grand que celui qu'ils avaient dans l'édition précédente. Aussi celle-ci s'est-elle accrue de plus de 200 pages, et les auteurs déclarent, dans leur préface, qu'ils ont dû faire un effort considérable pour maintenir leur ouvrage au courant des travaux publiés depuis la précédente édition.

Les notions relatives à l'isomérisie et aux conceptions nouvelles de la stéréochimie et de l'isomérisie dynamique, les découvertes récentes sur les sucres et les hydrates de carbone, sur la série camphénique, si importante par le rôle qu'elle joue dans la chimie végétale, sur les acétones et les quinones complexes, etc., tels sont quelques-uns des points principaux que les auteurs ont développés plus complètement dans cette nouvelle édition.

Le second volume sera consacré aux acides et aux composés azotés de toute nature, amides, alcalis, dérivés azoïques. X. R.

Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux, par Ch. GIRARD, directeur du Laboratoire municipal de Paris, et L. CUNIASSE, chimiste expert de la ville de Paris, 1 vol. de 445 pages, avec figures. (Masson, éditeur, 120, boulevard St-Germain). Prix du vol. relié toile: 7 fr. — Le volume de MM. Girard et Cuniasse résume les études qui ont été poursuivies depuis une douzaine d'années et qui ont permis d'établir des méthodes d'analyse des spiritueux et des bases de comparaison pour la détermination des fraudes dont ils sont l'objet.

Un premier chapitre est consacré à la dégustation des spiritueux, qui est le complément utile, presque indispensable même, de l'analyse chimique.

Les auteurs étudient ensuite le dosage de l'alcool. Cette partie est traitée en détail. Ils passent d'abord en revue les appareils qui ont été proposés pour effectuer le dosage direct de l'alcool et qui sont basés sur diverses propriétés physiques; les ébullioscopes, le dilatomètre, le vapomètre, l'alcoomètre Perrier (basé sur la comparaison des tensions de vapeur), le capillaromètre et le réfractomètre. Ces méthodes physiques ne sont pas applicables au dosage de très petites quantités d'alcool. Celui-ci peut s'effectuer par des méthodes chimiques (méthodes de Nieloux, de Bordas et Raczkowski, de Cotte), qui sont décrites à la suite des procédés physiques. Le dosage de l'alcool par la distillation vient ensuite. Il est décrit avec soin; les auteurs indiquent les précautions à prendre pour éviter les causes d'erreurs et unifier les résultats obtenus. De nombreuses tables très complètes accompagnent ces différents chapitres. Les tables de comparaison entre les étalons français et les alcoomètres étrangers usités dans les transactions commerciales ont été vérifiées et sont exactement reproduites.

L'examen des substances fixes que l'on rencontre dans les spiritueux fait l'objet d'un chapitre. Le dosage des divers sucres, qu'il est nécessaire d'effectuer dans les liqueurs pour y déceler l'addition de glucose, est traité avec tous les détails nécessaires pour la pratique de ces recherches.

La recherche qualitative des impuretés de l'alcool fait l'objet du chapitre suivant.

Vient ensuite un des chapitres les plus importants du volume; celui qui est relatif à la méthode d'analyse des spiritueux adoptée au Laboratoire municipal. Cette méthode, qui a fait, depuis une douzaine d'années, l'objet de travaux de M. Ch. Girard et de ses collaborateurs, a été critiquée par quelques chimistes. Nous regrettons que la place nous fasse défaut ici pour montrer que cette méthode permet d'opérer assez rapidement, avec précision, et avec un échantillon d'un volume assez faible (1/2 litre), le dosage des principales substances étrangères à l'alcool éthylique.

De nombreux documents analytiques figurent dans le volume de MM. Girard et Cuniasse et permettent de tirer de l'analyse des conclusions. Ils indiquent les bases sur lesquelles on peut établir celles-ci.

La partie qui traite de l'essai des alcools dénaturés et des méthylènes est particulièrement complète. Les méthodes sont exposées, telles qu'elles se pratiquent dans les laboratoires officiels, et avec un ensemble de détails opératoires qui en rendent l'application facile et immédiate.

Les auteurs ont donné une bibliographie de l'alcool et de l'alcoolisme, et ils reproduisent textuellement les circulaires émises récemment par la Direction générale des contributions indirectes pour la réglementation fiscale des alcools et des spiritueux.

Le volume de MM. Girard et Cuniasse sera donc consulté avec un grand intérêt par les chimistes qui s'occupent de l'analyse des eaux-de-vie et des liqueurs.

X. R.

Les nouveautés chimiques pour 1899, par C. POULENC, docteur ès sciences. 1 vol. de 364 pages, avec 136 fig. (J.-B. Bailière, éditeur, 49, rue Hautefeuille). Prix : 4 fr. — Dans son volume annuel les *Nouveautés chimiques*, M. Poulenc passe en revue les nouveaux appareils de laboratoire, ainsi que les méthodes nouvelles de recherche appliquées à la science et à l'industrie, qui ont été décrits dans le courant de la dernière année.

Le plan général de l'ouvrage est resté le même que celui des années précédentes.

Dans un premier chapitre, sont rangés les appareils de physique appliqués à la chimie. Citons, en particulier, le thermomètre à compensation de M. G. Muller, les appareils de M. Th. Schlœsing fils, pour déterminer la densité des gaz sur de petits volumes, quelques pycnomètres de M. Fuchs, l'appareil de M. Landsberger pour la détermination des poids moléculaires par la méthode des points d'ébullition, et une modification du viscosimètre de MM. Demichel et Grobert.

Le second chapitre est relatif aux appareils de manipulation chimique proprement dite. On y trouvera décrits des fours à moufle, des brûleurs à gaz, des fourneaux, des étuves, des appareils à extraction, des appareils à vide ou à air comprimé, des agitateurs, des appareils à production de gaz.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse chimique. M. Poulenc a classé ces appareils suivant leurs applications industrielles ou scientifiques. Signalons l'appareil de M. Campredon pour le dosage du soufre dans les produits sidérurgiques, celui de Lunge pour le dosage de l'acide carbonique dans les bicarbonates, le réfractomètre de M. Tornoé pour le dosage de l'extrait sec dans les bières, etc.

Le quatrième chapitre est destiné aux appareils d'électricité. Enfin, dans le cinquième chapitre, ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie.

De même que les volumes précédents, celui-ci sera, pour les analystes, un recueil précieux de documents pratiques, qu'ils pourront consulter fréquemment avec fruit.

X. R.

Le beurre et la margarine. — *Composition. Propriétés. Fabrication. Altérations. Conservation. Commerce. Législation*, par Albert LARBALÉTRIER, professeur de chimie et de technologie agricole à l'École d'agriculture d'Oraison, directeur du laboratoire d'analyses agricoles des Basses-Alpes, 1 vol. de l'*Encyclopédie des Aide Mémoire*. (Masson et Gauthier-Villars, éditeurs, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Ce volume présente, pour les chimistes analystes, un intérêt d'actualité que lui donnent les nouvelles lois et règlements concernant le commerce et le contrôle du beurre et de la margarine.

La première partie est chimique : elle indique la composition du lait, la constitution du beurre qu'on en extrait et les méthodes pratiques de

dosage qui servent à la détermination de la proportion de beurre contenue dans le lait.

Les chapitres II et III sont relatifs à la partie industrielle ; le second est consacré à la description des modes d'écémage du lait et le troisième au barattage et aux opérations qui le suivent.

Dans un chapitre suivant, M. Larbalétrier s'occupe de la conservation du beurre et de ses falsifications.

Le chapitre V traite de la margarine et de l'oléo-margarine.

Enfin, le dernier est consacré aux questions économiques (commerce, importation, exportation, etc.) et à la législation. La loi du 16 avril 1897 y est reproduite, ainsi que le fonctionnement du service d'inspection qui a été créé en vertu de cette loi.

Ce petit volume justifie donc bien son titre d'aide-mémoire. Il résume les grandes lignes du sujet traité par M. Larbalétrier.

Cent vingt exercices de chimie pratique, décrits d'après les textes originaux et les notes de laboratoire et choisis pour former des chimistes, par A. GAUTIER, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris, et J. ALBAHANY, Doct. Phil. des laboratoires de E. Fischer et A. Gautier, petit volume de 214 pages, avec 31 figures, (Masson et Cie, éditeurs). Prix du vol. cartonné : 3 fr. — Ce petit ouvrage a pour but de former au métier de chimiste ceux qui ont déjà quelque habitude du laboratoire. Il consiste en une suite de préparations ou exercices, empruntés aux diverses branches de la science. Mais ces exercices, toujours décrits avec détail d'après les textes des auteurs originaux ou la pratique du laboratoire, sont suffisamment précisés pour que l'élève puisse les exécuter, pour ainsi dire, sans maître, et leur choix est tel qu'il permet d'aborder successivement les sujets les plus intéressants et les plus délicats de la chimie minérale, organique et biologique. Les préparations décrites visent généralement l'obtention de corps purs ou difficiles à produire ; elles sont donc quelquefois assez compliquées, et la facilité relative de leur exécution, aussi bien que le profit qui en résulte pour l'élève, ne peut résulter que du choix des sujets, de leur graduation et des détails où les auteurs entrent pour assurer le succès des préparations.

Ce livre n'a pas, d'ailleurs, pour seul objectif de faire entrer l'élève dans le secret de la fabrication pratique des corps ; il tend aussi à faire saisir à l'esprit leurs relations théoriques. C'est à la fois un guide de laboratoire et un éducateur méthodique. En le suivant pas à pas, un bon étudiant peut facilement, en une année, se former comme chimiste-praticien et prendre une idée très complète des principales synthèses de la chimie, des méthodes qu'elle met en œuvre et de l'analyse immédiate.

Encyclopédie chimique de M. Fremy. — Table alphabétique des matières, par M. CHASTAING, 1 vol. de 350 pages (Dunod, éditeur, 42, Quai des Grands-Augustins). Prix : 12 fr. — La table des matières que vient de publier la maison Dunod était fort utile pour permettre de consulter facilement la belle collection des 90 volumes de l'*Encyclopédie chimique*.

M. Chastaing a mené à bonne fin ce travail considérable. « L'*Encyclopédie chimique*, dit-il, était difficilement utilisable sans une table des matières ; en comblant cette lacune, nous espérons qu'elle deviendra pré-

cieuse et pratique, aussi facile à consulter qu'un dictionnaire. • Chaque volume a reçu un numéro d'ordre, pour figurer dans cette table.

L'Encyclopédie forme une collection dont le prix actuel est de 1.200 fr.

Bulletin de la station agronomique du Pas-de-Calais. Année 1898. — M. Pagnoul, directeur de la station agronomique du Pas-de-Calais, publie un bulletin annuel, dans lequel il relate les principaux travaux accomplis au laboratoire de la station. Voici les travaux qui figurent dans ce Bulletin : Influence sur la végétation du perchlorate contenu dans les nitrates ; influence de la mélasse sur la production du lait ; essais relatifs à la transpiration des plantes ; influence des pluies sur la production des fourrages ; des méthodes colorimétriques ; matières argileuses des terres, transformation des matières azotées dans le sol.

Méthodes adoptées pour l'analyse des engrais et des fourrages, par le Laboratoire belge, les stations agricoles hollandaises et la station agricole du Grand Duché de Luxembourg. — Cette brochure de 22 p., publiée par le Ministre de l'agriculture et des travaux publics de Belgique, indique sommairement les méthodes adoptées pour ces analyses.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 23 décembre 1898 au 27 janvier 1899 (1).

- 284.577. — 29 décembre 1898. — **Krauth.** — Procédé pour la production d'un terpène aldéhyde.
- 284.589. — 17 novembre 1898. — **Bigot.** — Procédé de fabrication : 1^o de l'acide borique et de l'ammoniaque par le traitement des borates par des sels ammoniacaux ; 2^o du borax et du nitrate d'ammoniaque par le traitement du borate d'ammoniaque par le nitrate de soude.
- 284.619. — 3 janvier 1899. — **Niven.** — Perfectionnements dans la fabrication et le traitement des matières filtrantes et décolorantes.
- 284.627. — 3 janvier 1899. — **Société Wasserman et Jaeger.** — Procédé et appareil pour la fabrication de l'acide stannique.
- 284.632. — 3 janvier 1899. — Liquéfaction des gaz.
- 284.708. — 6 janvier 1889. — **Société anonyme « La Lavonia ».** Procédé pour la fabrication de l'acide carbonique et utilisation des sous-produits obtenus.
- 284.751. — 9 janvier 1899. — **Wagnitz.** — Procédé pour la production d'une combinaison peroxydée du magnésium.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

- 284.774. — 9 janvier 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Perfectionnement du procédé de fabrication de l'acide sulfurique anhydre.
- 284.892. — 12 janvier 1899. — **Baury.** — Procédé de fabrication de la lactalbumine.
- 284.981. — 16 janvier 1899. — **Hergreaves.** — Perfectionnements dans la fabrication des alcalis.
- 285.008. — 1. janvier 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour préparer des éthers neutres de l'acide phénylglycine-o-carbonique.
- 285.079. — 18 janvier 1899. — **Société Matray frères et Cie.** — Procédé de fusion liquide ou pâteux du chlorure de sodium pour l'agglomérer en blocs compacts.
- 285.179. — 21 janvier 1899. — **Société Farbenfabriken Worm Fried, Bayer et Cie.** — Procédé pour la préparation d'un acide sulfonique de l'a¹.a², acétnaphtyléndiamine.
- 285.199. — 23 janvier 1899. — **Kynaston.** — Perfectionnements apportés à la production du chlore et des amalgames de métaux alcalins par la décomposition électrolytique de solutions de chlorures alcalins.
- 285.309. — 26 janvier 1899. — **Lachaume.** — Perfectionnements dans la fabrication de la cêruse.
- 285.317. — 26 janvier 1899. — **Société Heine et Cie.** — Procédé de fabrication du Santalol.
- 285.357. — 27 janvier 1899. — **Société dite : Chemische Thermo Industrie G. M. B. H.** — Procédé de fabrication de l'oxyde de chrome.

A VENDRE La collection complète de la *Revue scientifique et industrielle* du D^r QUESNEVILLE, suivie du *Secret des arts de Quesneville*; en tout 37 volumes. — S'adresser à M. Rocques, 41, avenue Laumière.

A VENDRE Une BALANCE de précision. — S'adresser à M. Rocques, 41, avenue Laumière.

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.

JEUNE CHIMISTE, ex élève de l'Ecole de Nancy, demande emploi, de préférence dans l'industrie métallurgique.

JEUNE CHIMISTE, 28 ans, demande emploi.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les réactions colorées de l'huile de sésame et sur trois réactions caractéristiques nouvelles.

par M. J. BELLIER

Les réactifs donnant des indications colorées avec l'huile de sésame, ou les huiles en renfermant, sont déjà nombreux. Les plus connus sont :

1^o *Réactif de Behrens.* (Parties égales d'acides sulfurique et azotique). — En agitant volumes égaux d'huile et de réactif, on obtient, avec l'huile de sésame, une coloration vert pré, passant rapidement au brun foncé. Cette réaction est très sensible, mais j'ai remarqué que certaines huiles d'olive d'une pureté certaine donnent une légère coloration verte. MM. Chambovet et Roches ont fait la même observation.

Les indications de ce réactif ne présentent donc pas une garantie absolue.

D'autre part, l'auteur n'ayant pas indiqué les poids spécifiques des acides, il arrive souvent qu'avec les acides du commerce, on obtient un réactif qui brunit immédiatement l'huile de sésame, ou donne une coloration verte si fugace qu'elle est difficile à saisir.

J'ai modifié avantageusement ce réactif en le préparant ainsi :

Acide sulfurique concentré	100 c. cubes
Eau.....	50 c. cubes
Acide azotique.....	10 c. cubes

En agitant volumes égaux d'huile de sésame et de réactif, on obtient une coloration verte très intense et moins fugace qu'avec le réactif de Behrens.

2^o *Réactif de Bishop.* (Acide chlorhydrique). — En ajoutant volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'huile de sésame ayant été exposée à la lumière solaire ou diffuse pendant 24 heures, l'acide qui se sépare par le repos se colore peu à peu en bleu verdâtre. La réaction est peu sensible et ne donne des indications précises que lorsque l'huile examinée renferme au moins 10 à 15 p. 100 d'huile de sésame. Ainsi que je l'ai constaté, on peut augmenter la sensibilité de cette réaction en ajoutant à l'acide quelques centièmes d'une amine (aniline, diphenylamine, diméthylaniline, etc.); elle est quand même insuffisante pour qu'on puisse la recommander.

3^o *Réactif de Baudoin.* (Acide chlorhydrique de densité 1,18,

contenant un peu de sucre). — En agitant l'huile de sésame avec ce réactif, l'acide qui se sépare se colore en rouge intense. Ce réactif, très sensible, donne encore des indications avec une huile contenant seulement 2 p. 100 d'huile de sésame; malheureusement, il a l'inconvénient de donner une coloration rouge plus ou moins foncée avec les huiles d'olive de Tunisie, d'Algérie, une partie de celles de Portugal et d'autres encore.

M. Milliau a tourné la difficulté en opérant, non plus sur l'huile directement, mais sur les acides gras extraits de cette huile et séchés à 110 degrés. Dans ces conditions, toutes les huiles d'olive fournissent des acides gras restant parfaitement incolores en présence du réactif, tandis que les acides gras de l'huile de sésame continuent à donner la coloration rouge. Une coloration rouge indique alors sûrement la présence de l'huile de sésame, mais la réaction se trouve compliquée de l'extraction des acides gras, ce qui l'allonge beaucoup.

Actuellement, la majeure partie des huiles d'olive du commerce, au moins à Lyon, contiennent des huiles de Tunisie, d'où l'obligation de faire une extraction et une dessiccation des acides gras pour presque tous les échantillons examinés.

4^o *Réactif Villavecchia et Fabris.* (*Acide chlorhydrique contenant une petite quantité de furfurol*). — Ce réactif donne les mêmes indications que celui de Baudoin; il possède la même sensibilité et les mêmes inconvénients. En cas de coloration rouge avec l'huile, il faut répéter l'expérience sur les acides gras anhydres.

5^o *Réactif de Tocher.* (*Acide chlorhydrique 14 cc., Pyrogallol, 1 gr.*) — On agite volumes égaux d'huile et de réactif. Lorsque l'acide est bien séparé, on le décante, et on le porte à l'ébullition pendant cinq minutes.

L'huile de sésame et les huiles qui en renferment donnent ainsi, par séparation, une coloration pourpre plus ou moins foncée, suivant les proportions de sésame.

Réactif très sensible; on peut caractériser 1 à 2 p. 100 d'huile de sésame dans l'huile d'olive.

Les huiles de Tunisie semblent ne donner que la coloration jaune plus ou moins foncée des huiles d'olive pures.

Le seul inconvénient de ce réactif réside dans la décantation et le chauffage de l'acide.

6^o *Réactif Cavalli.* (*3/5 d'acide chlorhydrique et 2/5 d'acide azotique*). — En agitant, sans émulsionner, volumes égaux d'huile et de réactif, on obtient une coloration rouge vif avec l'huile de sésame. Avec moins de 10 p. 100 d'huile de sésame, la coloration paraît ne plus se produire. La sensibilité est donc très insuffisante.

Des réactifs passés en revue, c'est donc celui de Tocher qui mérite le plus de confiance, lorsqu'on opère directement sur l'huile et non sur les acides gras.

En cherchant une méthode qui permette d'opérer directement sur l'huile et qui soit en même temps sûre et suffisamment sensible, j'ai trouvé les trois réactions colorées suivantes, dont les deux dernières remplissent le but cherché.

7^o Réactif au vanadate d'ammoniaque. (Acide sulfurique 100 cc., eau 50 cc., vanadate d'ammoniaque 2 gr. environ). — En agitant l'huile de sésame avec ce réactif, on obtient immédiatement une coloration verte intense, qui passe peu après au noir verdâtre.

Avec les huiles d'olive, d'arachide, de coton, d'œillette, de noix, de lin, on observe d'abord une simple dilution de la couleur du réactif, puis une coloration plus ou moins noirâtre.

Cette réaction n'est pas assez sensible pour être recommandée.

8^o Réaction à l'aldéhyde formique. (Acide sulfurique 100 cc., Eau 50 cc., Aldéhyde formique à 40 p. 100, 10 cc. environ). — En agitant parties égales d'huile et de réactif, on obtient, avec l'huile de sésame, une émulsion qui se colore peu à peu en noir bleu très intense et stable.

Avec les huiles d'olive, d'arachide, de coton, d'œillette, de noix, l'émulsion qui se produit est plus ou moins jaune.

Avec 2 p. 100 d'huile de sésame, après 5 à 10 minutes, la coloration de l'émulsion est grise assez foncée; l'acide qui se sépare ensuite est brun noirâtre.

Avec 5 p. 100 d'huile de sésame, le mélange devient d'un gris noir très foncé. Avec 10 p. 100, le mélange paraît complètement noir, et l'acide qui se sépare est noir, nuancé de bleu.

Cette réaction permet de caractériser 1 p. 100 d'huile de sésame, en opérant comparativement avec une huile d'olive pure.

Les huiles d'olive de Tunisie se comportent comme les autres huiles d'olive pures, au moins celles que j'ai pu avoir à ma disposition et qui donnaient une coloration relativement foncée avec HCl et le furfurole.

9^o Réactif à la résorcine. [Ajouter dans un tube à essai 2 cc. d'huile, 2 cc. de benzine cristallisable, saturée de résorcine, et 2 cc. d'acide azotique $D = 1,38$ et ne contenant pas de vapeurs nitreuses, blanc par conséquent. (Dans le cas où celui dont on dispose est jaune, il suffit d'y faire passer un courant d'air jusqu'à décoloration: cette précaution est importante, les vapeurs nitreuses gênant la réaction)]. On agite et on observe la couche huileuse supérieure, ainsi que la couche acide inférieure qui se sépare.

Avec l'huile de sésame, le mélange prend presque aussitôt une

coloration d'un violet bleu intense, et l'acide qui se sépare se colore en bleu verdâtre intense assez peu stable, mais persistant au moins 5 à 10 minutes.

Avec les huiles d'olive, quelquefois le mélange reste incolore, mais, plus souvent, et en particulier avec les huiles de Tunisie, il prend une teinte plus ou moins violacée; l'acide qui se sépare, d'abord jaune pâle, se fonce peu à peu et devient jaune-orangé.

Avec les huiles d'arachide, de coton, d'œillette, de noix, de lin, le mélange se colore en violet bleu intense, et l'acide qui se sépare présente la même coloration qu'avec l'huile d'olive pure.

La coloration verte de l'acide est donc caractéristique du sésame.

Il est important de ne pas prendre un acide de densité inférieure à 1,38, car la coloration vert bleu ne se produirait pas.

Avec 1 p. 100 de sésame dans l'huile d'olive, l'acide qui se sépare est encore, après quelques minutes, coloré sensiblement en vert.

Les huiles d'olive de Tunisie se comportent comme les autres huiles d'olive pures.

Ces deux réactions, très sensibles, et qui ne se compliquent pas de réactions parasites, comme les réactions de Baudoin et de Villavecchia, lorsqu'on opère directement sur les huiles, me paraissent dignes de toute confiance et ne laissent rien à désirer comme simplicité.

Inconvénients de l'emploi du sous acétate de plomb pour la défécation des liquides renfermant des sucres réducteurs.

Par M. PELLET.

Depuis longtemps, on a reconnu l'influence du sous-acétate de plomb sur diverses substances réductrices, notamment sur le lévulose, la lactose, etc.. Le sous-acétate de plomb modifie le pouvoir rotatoire de ces matières, et parfois, suivant la nature des principes étrangers éliminés par le sous-acétate de plomb, une partie des réducteurs est également précipitée.

C'est pourquoi maintenant, en sucrerie de cannes, lorsqu'on veut avoir une polarisation directe exacte et un dosage sérieux des réducteurs, on supprime le sous-acétate, pour le remplacer par l'acétate neutre, qui suffit, en général, pour obtenir des liquides polarisables.

Lorsque les produits sont trop colorés, on a la ressource d'augmenter la source lumineuse (au moyen de l'éclairage à l'acétylène, par exemple), ou bien on décolore la solution par l'emploi de

l'hypochlorite de chaux (Zamaron). Nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement sur ce sujet. Le point intéressant qu'il nous paraît utile de signaler, dès maintenant, c'est précisément cette influence spéciale du sous-acétate de plomb, qui peut provoquer des différences dans les résultats de l'analyse de plusieurs produits renfermant des réducteurs divers. Nous citerons notamment le lait, les urines et toutes les matières alimentaires (chocolats, confitures, sirops purs ou additionnés, etc.).

Nous pensons également que, dans l'analyse des vins et des moûts, il serait intéressant de vérifier si le sous-acétate de plomb n'amène pas quelques perturbations, en lui substituant l'acétate neutre, qui décolore suffisamment tous les vins blancs.

Nous nous proposons de faire quelques essais de notre côté, mais nos distingués collègues, MM. Magnier de la Source, X. Rocques et autres, qui s'occupent tout particulièrement de ces questions, pourraient facilement procéder à quelques expériences comparatives et nous communiquer le résultat de leurs études.

On arriverait peut-être ainsi à expliquer certains faits qui semblent anormaux et que plusieurs de nos collègues spécialistes ont, en effet, remarqués dans l'analyse de quelques échantillons particuliers de vins ou de produits alimentaires.

Recherche de la sciure (fleurage) de bois dans les farines.

Par M. G. A. LE ROY.

La recherche du fleurage de bois dans les farines blanches de toute première qualité est facile à exécuter, mais elle devient fort difficile dans les farines de qualité inférieure (recoupes, issues, gregeons) et dans les farines industrielles (moutures d'orge, etc.), et les traités d'analyse chimique sont à peu près muets sur cette question. L'examen micrographique, pratiqué, soit après saccharification diastasique de l'amidon (procédé Poggiale), soit après saccharification et dissolution de l'amidon par HCl dilué, puis par la potasse étendue (procédé Balland), ne donne que des résultats difficiles à interpréter rapidement et efficacement ; il en est de même du dosage comparatif des éléments constitutifs, et particulièrement des sulfates contenus dans les farines. J'ai songé à utiliser, pour cette recherche, les réactions colorantes indiquées par les auteurs pour la recherche de la pâte de bois dans les papiers. J'ai successivement essayé, dans cet ordre d'idées, le réactif d'Herzberg, les chlorures acides de naphtylamine, de

phloroglucine, d'orcine, la résorcine, l'amidol, l'indol, le pyrrol, le phénol, l'hydroquinone, le métol, la diméthylparaphénylène-diamine. La solution de phloroglucine acide m'a fourni les meilleurs résultats. J'ai trouvé avantageux, au point de vue de la netteté plus tranchée de la réaction colorée, entre la sciure de bois elle-même et les substances cellulosiques diverses, provenant de l'enveloppe des grains de blé, d'orge, etc., de substituer, comme acidifiant, l'acide phosphorique à l'acide chlorhydrique. J'ai ainsi composé, d'une manière qui n'a rien d'absolu, le réactif colorant phosphophloroglucique :

Alcool à 90°-95°	15 cc.
Eau distillée.	15 cc.
Acide phosphorique sirupeux	10 cc.
Phloroglucine	1 gr.

Pour opérer l'essai, j'étales au fond d'une capsule en porcelaine à fond très plat ou d'un verre de montre, 1 à 2 cc. du réactif. Je projette dans le réactif une forte pincée de la farine à examiner, qui s'y imbibes, puis je chauffe très légèrement. Au bout de quelques instants, les particules de sciure commencent à se teinter en rose ; la coloration rouge carmin va en s'accroissant ; la coloration des substances cellulosiques de la farine ne se produit qu'ultérieurement et le plus souvent très faiblement. Les matières amylacées se gonflent et prennent l'apparence d'empois sans coloration ; ce phénomène est visible à l'œil nu. On peut s'aider d'une forte loupe pour l'observation, et, au besoin, employer le microscope pour contrôler définitivement, par l'investigation morphologique, la similitude des particules de sciures découvertes avec celles d'un ou des échantillons-types de sciure (fleurage) connus.

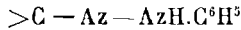
J'ajouterai que le réactif phosphophloroglucique permet de caractériser sommairement, entre eux, les différents fleurages. Les fleurages de maïs et de pommes de terre se colorent beaucoup moins que le fleurage de bois.

Quant au fleurage de corozo, il reste complètement incolore. J'ai essayé, sans résultat réellement satisfaisant, d'appliquer cette réaction, par comparaison de l'intensité de la coloration, à la détermination du quantum de fleurage de bois ajouté. Les résultats de cette méthode quantitative sont incertains et même contradictoires.

Dosage de l'essence dans l'eau de cannelle

Par M. DUYK.

On sait que les aldéhydes ont la propriété de former, avec la phénylhydrazine, des composés insolubles de la formule



J'ai utilisé cette propriété pour évaluer la richesse des eaux médicinales renfermant des aldéhydes, particulièrement de l'eau de cannelle, pour le dosage de laquelle on ne connaissait encore que le procédé de M. le professeur Ranwez, modifié par MM. Beckurts et Frerichs, procédé d'application générale dont je ne discuterai pas ici la valeur, mais qui est long et assez délicat à exécuter.

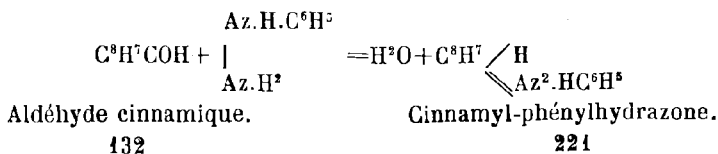
Les essences de cannelle de Ceylan et de Chine sont composées, en presque totalité, d'aldéhyde cinnamique (jusqu'à 90 pour 100 dans la Cannelle de Ceylan).

Il était assez naturel d'appliquer à leur dosage, dans les liquides qui en contiennent, le principe dont il est fait mention plus haut.

Pour l'eau de cannelle officinale, il suffit de la traiter à la température ordinaire par le réactif ; il se forme un trouble qui se résout en un précipité, qu'il est facile de recueillir et de peser. Le réactif se prépare extemporanément, en dissolvant, dans 10 gr. d'eau distillée, 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine bien blanc (dans le cas contraire, on le purifie préalablement par un lavage à l'éther) et 1 gr. 50 d'acétate de potasse. On ajoute alors une quantité de ce réactif suffisante pour amener une précipitation complète. On agite fortement ; on recueille la combinaison sur un filtre ; on lave ; on dessèche sur une plaque poreuse, puis sous la cloche dessiccatrice ; enfin on pèse.

J'ai fait l'expérience sur un échantillon d'eau de cannelle officinale, préparée par moi-même, puis sur une eau produite artificiellement en faisant dissoudre 0,10 gr. d'aldéhyde cinnamique pur dans 100 gr. d'eau distillée.

Il s'est formé, dans ce dernier cas, 0,162 gr. de phénylhydrazone, chiffre qui se rapproche de la théorie, ainsi qu'on pourra s'en rendre compte par l'équation suivante :



qui démontre que 100 d'aldéhyde cinnamique donnent 167 de produit cristallisé.

J'ai obtenu, avec l'eau de cannelle officinale, 0,175 de phénylhydrazone, correspondant à une teneur en aldéhyde cinnamique d'un peu plus de 0 gr. 10 p. 100.

Les autres eaux distillées, telles que celles de menthe, de roses de fleurs d'oranger, de camomille, ne réagissent pas sur la phénylhydrazine. Quant à l'eau de laurier cerise, j'ai déjà eu l'occasion de démontrer que le dosage de l'aldéhyde benzoïque qu'elle renferme s'effectue très aisément par la méthode que je viens de décrire, quoiqu'en l'occurrence, ce dosage soit d'importance secondaire. En général, la présence de petites quantités d'alcool, dans les eaux distillées de cannelle, de laurier cerise ou d'amandes, ne contrarie en rien le dosage.

A propos d'un marron de farine.

Par M. RABY, pharmacien principal en retraite.

Nous avons eu l'occasion d'examiner un marron retiré du centre d'un sac de farine et dont la formation est due à une cause qui mérite d'être signalée.

Ce marron a à peu près la grosseur d'une tête d'homme ; blanc jaunâtre dans les parties extérieures, sa couleur se fonce graduellement jusque vers le centre, qui est occupé par une matière bien distincte, brune, assez dure et qui n'a d'autre odeur que celle de moisi. Elle pèse environ 10 grammes.

Dans les lignes qui suivent, nous ne nous occupons que de cette partie centrale, les couches farineuses qui l'enveloppent n'ayant rien présenté d'intéressant.

D'innombrables spores, du mycélium, quelques granules amy-

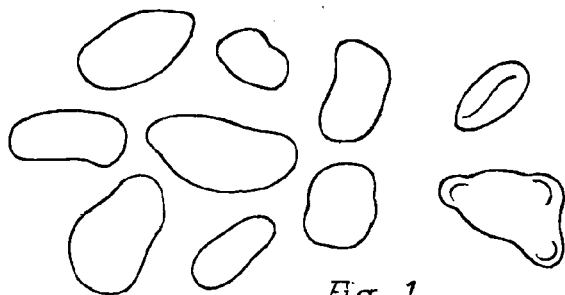


Fig. 1

lacés assez gros et de formes variées, provenant sans doute d'une légumineuse (fig. 1) et déformés par le travail digestif, voilà tout

ce qu'un examen microscopique sommaire nous a permis de reconnaître dans cette matière.

Croyant à une altération accidentelle, nous étions disposé à ne pas continuer cet examen, quand nous fûmes informé qu'un deuxième marron, analogue au précédent et pareillement placé, avait été trouvé dans un autre sac de farine de la même fourniture.

Nous nous remettons à l'œuvre et, entre autres opérations, nous délayons un fragment de la matière dans un peu d'eau distillée et, répétant de jour en jour l'observation microscopique de la bouillie obtenue, nous finissons par rencontrer des cadavres d'un animal que, tout d'abord, nous prenions pour une anguillule.

Plus tard, nous trouvons des œufs, contenant l'animal qui s'y meut assez vivement, puis des animaux libres, animés de mouvements serpentins. Nous assistons à leur croissance complète (figure 2).

Les caractères de cet animal, relevés avec soin, ses dimensions quand il cesse de grandir, répondent exactement à la description donnée de l'ankylostome duodénal pendant sa vie extra-intestinale.

Ce nématode n'ayant pas, que nous sachions, été signalé dans d'autres déjections, nous avons donc à faire à de la matière fécale humaine.

Nous sommes conduit à un examen chimique partiel de la même matière par le fait suivant : en la délayant avec de l'eau, nous remarquons que de la bouillie, restée sur une spatule en acier, prend une couleur rougeâtre. Nous jetons la bouillie sur filtre et, dans le liquide

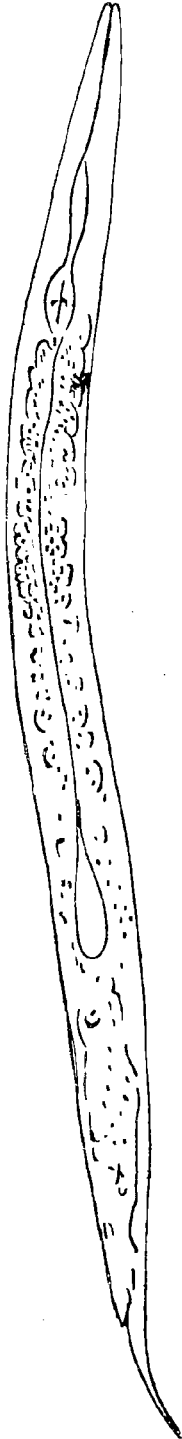


Fig. 2

Grossissement 340 — 560 μ

recueilli et additionné avec précaution d'une solution de sulfate ferreux, nous voyons se produire une coloration d'un beau rouge, comparable à celle du sulfocyanate ferrique.

Le même liquide filtré, mis en contact avec de la limaille de fer, se colore rapidement en rouge. A chaud, l'action est plus rapide et l'on voit des bulles gazeuses se dégager. La coloration est très stable, si l'opération est faite sous une couche d'huile.

Le principe immédiat qui dissout le fer est assurément un acide, et les acides dont les sels ferreux sont rouges sont très rares.

Nous essayons alors de dégager cet acide de la matière complexe qui le contient, et nous soumettons cette dernière au traitement suivant, en nous aidant du sulfate ferreux pour suivre le principe qui nous intéresse : nous préparons, avec de l'eau distillée, une bouillie claire, que nous additionnons d'alcool, de façon à obtenir un mélange titrant environ 70°. Après 24 heures de macération, un liquide limpide surnage un dépôt abondant dont nous reparlerons plus loin. Nous filtrons, évaporons le liquide dans le vide, reprenons le résidu avec de l'eau pure, qui laisse encore un important résidu insoluble.

Une goutte de ce dernier liquide, évaporée spontanément sur une lame porte-objets, donne un résidu généralement amorphe, dans lequel le microscope fait distinguer quelques cristaux (fig. 3)

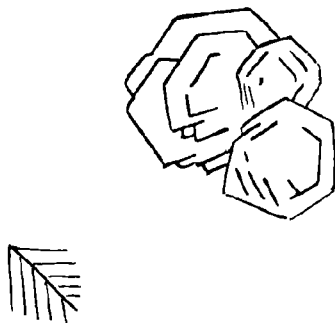


Fig 3

hexagonaux ou pennés. Un peu de sulfate ferreux, que nous faisons arriver dans la préparation, ne colore pas ces cristaux, mais bien la partie amorphe dans laquelle ils baignent.

Nous agitions alors le reste de la solution aqueuse avec de l'éther, qui dissout la partie susceptible de cristalliser, tandis que l'eau retient la matière amorphe.

Ce liquide aqueux, fortement coloré en chamois, présente les caractères suivants :

1° Il rougit nettement le tournesol ;

2° Le noir animal ne le décolore pas sensiblement ;

3° Le sulfate ferreux, ajouté en quantité suffisante, mais sans excès, le colore en rouge intense. La coloration disparaît par addition des acides sulfurique ou chlorhydrique ou d'ammoniaque. Elle n'est pas influencée par l'ébullition, mais disparaît par une exposition un peu longue à l'air ;

4° Le perchlorure de fer n'exerce pas d'action sensible, mais le mélange, saturé de gaz sulfhydrique, devient rouge, et l'ammoniaque y produit alors un précipité de sulfure de fer, tandis que l'acide donne un sel ammoniacal ;

5° Il dissout l'oxyde cuivrique précipité, en donnant un liquide vert foncé, qui, par addition de soude caustique, vire au noirâtre et laisse précipiter de l'oxyde cuivreux, si l'on fait, en outre, intervenir la chaleur ;

6° L'azotate de plomb, ajouté en quantité suffisante, y donne un précipité blanchâtre ;

7° L'azotate d'urane y produit un trouble blanchâtre, soluble dans un excès du réactif.

D'autres réactifs, essayés en grand nombre, n'ont fourni aucun phénomène digne d'être noté.

L'acide qui nous occupe présente des ressemblances avec la



Fig. 4

modification gommeuse de l'acide pyruvique : sel ferreux rouge, résistance à la cristallisation de l'acide libre et de ses sels ; mais la plupart des réactions assignées à l'acide pyruvique n'ont pu être obtenues. en particulier celles qu'a indiquées récemment M. L. Simon (*Comptes rendus*, 11 octobre 1897, p. 534).

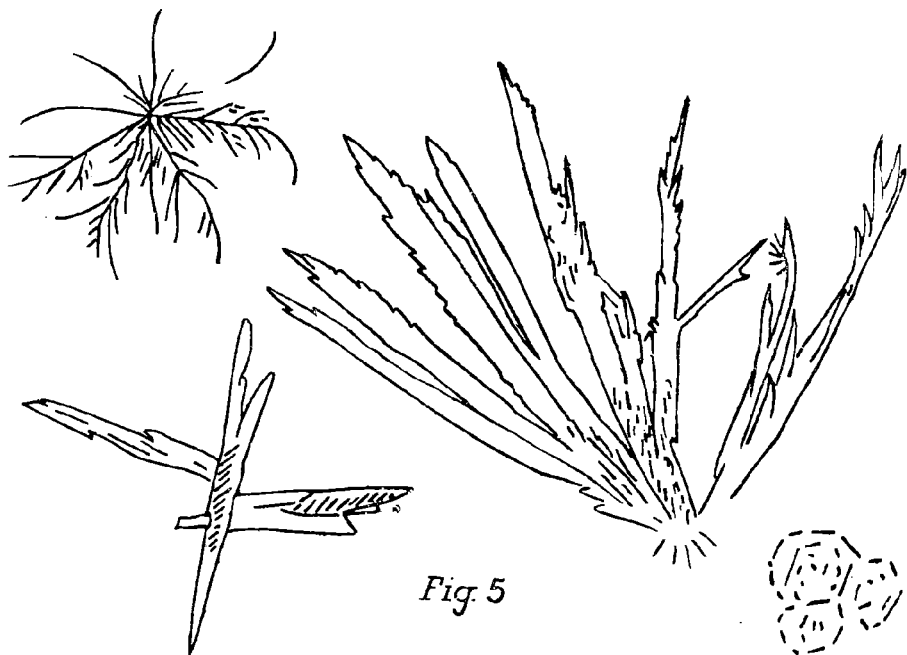
D'après nos recherches bibliographiques, les acides connus, autres que l'acide pyruvique, en diffèrent plus encore.

L'acide que nous avons rencontré paraît donc ne pas avoir été décrit.

La solution étherée obtenue précédemment, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse des cristaux incolores en très longues aiguilles ou en masse confuse (fig. 4).

Ces cristaux se dissolvent difficilement dans l'eau, mieux dans l'alcool.

Quand on en chauffe une parcelle dans un tube fermé, dès que la température approche de 200 degrés, il se forme un sublimé cristallin qui, humecté d'eau, rougit nettement le tournesol (fig. 5).



En opérant de même sur un peu de la matière brune primitive, nous obtenons un sublimé présentant les mêmes caractères.

Ce sublimé, dissous dans l'eau, ne colore pas le sulfate ferreux ; il s'est montré sans action sur un assez grand nombre de réactifs qui ont agi sur cette solution. Relevons, toutefois, ce caractère que la solution ammoniacale du sublimé, suffisamment concentrée, a précipité par saturation au moyen d'acide sulfurique dilué de son poids d'eau. Le précipité, recueilli sur filtre, redissous dans l'eau, a fourni, par évaporation spontanée du véhicule, des cristaux (fig. 6) ayant de l'analogie avec ceux des figures 4 et 5.

Voilà tout ce que nous avons pu observer de précis sur ce deuxième produit.

De la matière brune, privée des principes solubles dans l'alcool à 70° et soumise aux opérations par lesquelles on isole habituel-

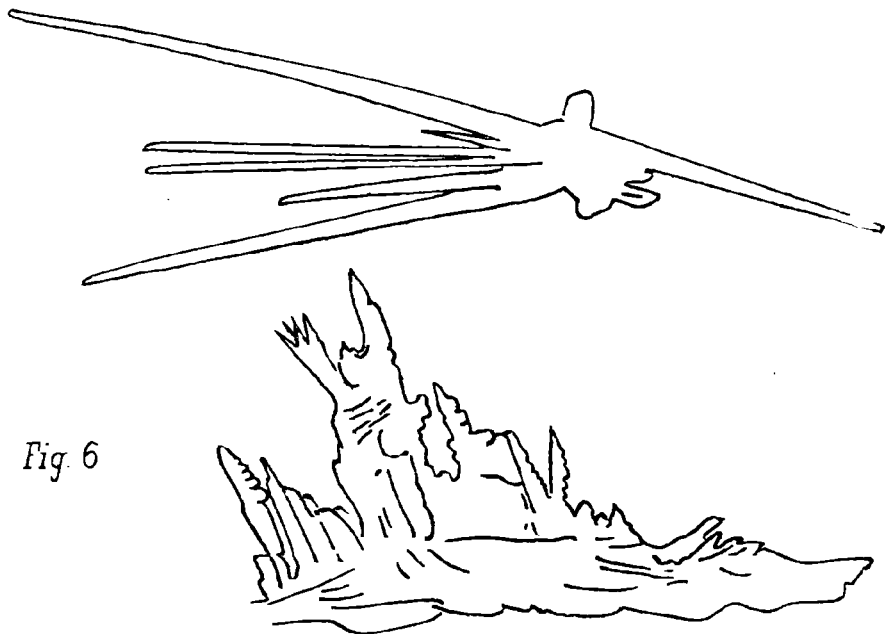


Fig 6

lement la cholestérine, nous retirons un produit dont une partie est dissoute dans le chloroforme, auquel on ajoute ensuite un égal volume d'acide sulfurique concentré. Par agitation, l'acide se colore rapidement en rouge avec légère fluorescence verte. Le chloroforme ne se colore que d'une façon douteuse en violacé.

Le reste du produit, mis en solution éthéro-alcoolique, fournit, par évaporation spontanée, des cristaux ayant, avec ceux de la

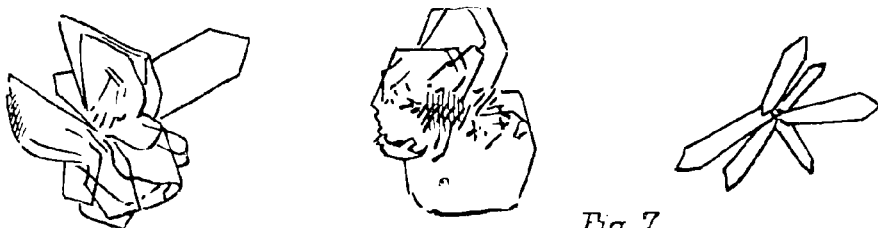


Fig. 7

cholestérine, une ressemblance éloignée et ne rappelant en rien ceux de la stercorine (fig. 7).

Nous nous trouvons en présence d'une altération de farine, due certainement à la malveillance, et le fait que le coupable était atteint d'ankylostomiasie eût permis de le rechercher d'une façon efficace, si le boulanger, victime d'un procédé aussi peu délicat, eût déposé une plainte.

Nous devons ajouter que nous avons vainement cherché à savoir si la maladie citée avait été constatée dans la commune sur laquelle est établie la minoterie qui a fait la fourniture ; il est possible que le malade ne se soit pas fait soigner ou mieux, que la cause d'une affection sans précédent dans la localité n'ait pas été reconnue.

Les chimistes des pays miniers où se rencontre l'ankylostome, en situation de se procurer les déjections des personnes qui en sont atteintes, pourront compléter ces observations, que le manque de matière ne nous permet pas de continuer, et caractériser les principes acides et neutres que nous signalons, et qui sont peut-être en relation avec la présence du parasite dans l'intestin.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

L'iode dans l'eau de mer. — M. A. GAUTIER (*Comptes rendus* du 1^{er} mai 1899). — On admet généralement que l'iode existe dans l'eau de mer à l'état d'iode alcalin ou alcalino-terreux, mais l'on constate chez les auteurs les plus grandes divergences relativement à la quantité d'iodures ou d'iode contenue dans cette eau.

Des recherches effectuées par M. A. Gautier, il résulte que l'eau de la pleine mer ne contient pas trace d'iodures alcalins ou alcalino-terreux, que l'iode y existe pourtant en quantité facilement pondérable, mais que cet élément y est contenu tout entier à l'état organique. C'est à cette dernière circonstance que sont dues les divergences dont nous parlions plus haut.

Pour rechercher les iodures dans l'eau de mer, M. A. Gautier a procédé de la manière suivante : il a pris 12 litres d'eau de mer, qui avait été puisée à la surface à environ 40 kilomètres des côtes de la Manche et qui avait été rapportée dans des bouteilles bouchées à l'émeri ; il en a pris un litre, qu'il a additionnée de carbonate de potasse (30 à 40 centigr. par litre) ; l'eau a été ensuite évaporée sans être filtrée, jusqu'à commencement de cristallisation ; on a ainsi évité, durant l'évaporation, les pertes d'iode qui pouvaient résulter de la décomposition des iodures ; le résidu a été additionné d'alcool à 83°, qui a éliminé la plus

grande partie des sels ; le magma salin alcoolique contenant la totalité des iodures a été jeté sur un filtre et essoré à la trompe ; puis le filtratum a été à son tour évaporé ; ce second résidu, neutralisé par SO^2H^2 étendu, puis réalcalinisé par une goutte de potasse, a été repris une deuxième fois par l'alcool à 90° ; quand cet alcool filtré a été évaporé, on a fritté le résidu, pour détruire un peu de substance organique ; puis on a repris par l'eau, et on a filtré une deuxième fois ; la liqueur contenait alors, sous un petit volume, la totalité du brome et de l'iode des bromures et iodures minéraux de l'eau en expérience.

Pour en séparer l'iode, M. A. Gautier a eu recours à la méthode de Dechan, qui consiste à distiller la liqueur iodo-bromurée avec une solution très concentrée de bichromate de potasse ; l'iode passe entièrement, et on le reçoit dans une solution de potasse pure ; quand on a ainsi distillé 10 à 15 cc., on sursature la liqueur potassique avec SO^2H^2 étendu et exempt d'iode ; on prend alors 2 ou 3 cc. de ce mélange, auxquels on ajoute 13 de cc. d'une solution de nitrite de soude au vingtième et 0 cc. 5 de sulfure de carbone rectifié ; on bouche le tube, qui doit être plein ; on l'agite et on le place dans la glace ; l'iode passe dans le sulfure de carbone, et on compare la coloration de cette solution sulfo-carbonique avec des solutions types contenant 1/300, 2/300, 3/300, 4/300 de milligr. d'iode.

M. A. Gautier s'est assuré qu'en suivant cette méthode, on peut retrouver intégralement 2/10 de milligr. d'iode ajouté, à l'état d'iodure ou d'iodate, dans un litre d'eau salée et magnésienne ayant la composition de l'eau de mer. Or, lorsqu'on opère comme il vient d'être dit, sur un litre d'eau de pleine mer, on ne trouve pas trace d'iode. Le résultat est également négatif en opérant sur cinq litres.

Il n'existe donc pas trace d'iodures minéraux dans 5 litres d'eau de mer, ou, du moins, il y en a une quantité inférieure à 1/10 de milligr..

M. A. Gautier s'est alors demandé si l'iode n'existerait pas dans l'eau de mer à l'état de corps organisés (spongiaires, algues microscopiques, etc.) ou de composés organiques iodés (nucléines iodées, spongine, iodothyridine, etc.).

Pour s'en convaincre, il a repris le résidu resté insoluble dans l'alcool étendu des 5 litres d'eau de mer où il avait inutilement recherché l'iode minéral. Il a humecté de potasse pure ce résidu ; il a chauffé, jusqu'à fusion complète, dans une capsule de nickel pur, afin de détruire la matière organique ; après refroidissement, le résidu a été saturé avec précaution par SO^2H^2 étendu, faiblement réalcalinisé et repris par l'alcool à 96° ; après évaporation de l'alcool, l'iode a été recherché dans le résidu par la méthode précédente ; M. A. Gautier a trouvé, pour 5 litres, 12 milligr. d'iode, soit 2 milligr. 40 pour 1 litre.

L'iode existe donc dans l'eau de mer en quantité pondérable, mais la matière iodée est insoluble dans l'alcool étendu, et l'iode n'apparaît qu'après fusion à la potasse ; cet élément s'y trouve donc à l'état organique.

L'eau de la pleine mer contient des débris de toutes sortes, des êtres vivants microscopiques, des zooglées, des algues minuscules ; ces êtres vivants fixent-ils la totalité de l'iode des eaux marines, ou bien une partie de cet élément se trouve-t-il dissous dans l'eau à l'état de substance simplement organique ?

Pour se renseigner à ce sujet, M. A. Gautier a filtré 5 litres d'eau de haute mer, par aspiration, sur un filtre en biscuit de porcelaine de Sèvres ; il s'est déposé à la surface une matière glaireuse, qui a été détachée et soumise à l'examen microscopique ; M. Bornet, qui a procédé à cet examen, a constaté la présence de corps organisés (fibres ligneuses, poils de végétaux et d'animaux, spicules d'éponges, flagellés, rotifères et diatomées variées). Ce dépôt a été fondu avec la potasse, et l'iode a été dosé. M. A. Gautier a trouvé, pour 5 litres, 2 milligr. 6, soit, pour 1 litre, 0 milligr. 52.

L'eau de mer qui avait été filtrée a été évaporée à son tour, après alcalinisation, et le résidu a été traité par la potasse caustique fondante ; puis l'iode a été dosé par le procédé ci-dessus indiqué ; M. A. Gautier a trouvé, pour 1 litre, 1 milligr. 80 ; cette quantité d'iode, ajoutée à celle contenue dans le dépôt recueilli sur le filtre de porcelaine (0 milligr. 52), donne un total de 2 milligr. 32, chiffre sensiblement égal à celui de 2 milligr. 40 précédemment trouvé lors de la recherche directe.

Il résulte de ces expériences que l'eau de la pleine mer, prise à la surface ou puisée à une faible profondeur, ne contient pas d'iodures minéraux.

Dans cette eau, la totalité de l'iode (à des traces près) existe sous forme de composés organiques.

Une partie de cet iode, le cinquième environ, est fixé dans les êtres microscopiques (zooglées, algues, spongiaires, etc.), qui constituent le *plankton* de la haute mer, et les quatre autres cinquièmes sont à l'état de composés organiques solubles.

On peut se demander si cette matière organique soluble provient des algues et autres organismes iodés de l'eau ou bien si elle se forme indépendamment d'eux et constitue le milieu favorable où prennent naissance ces êtres inférieurs. Il est difficile de résoudre cette question ; ce que l'on sait, c'est que les algues microscopiques du plankton sont riches en iode et qu'elles meurent dans l'eau en lui cédant une partie de leur iode ; d'autre part, les feuilles nouvelles des grandes algues contiennent plus de deux fois plus d'iode que celles de la plante âgée. Il semble donc qu'une partie de la matière iodée de l'algue peut, en certains cas, repasser en dissolution dans la mer, pour être soumise

plus tard à une nouvelle assimilation par les êtres nouveaux en état de croissance. Au contraire, si ces êtres meurent et se putréfient, comme cela se produit dans les marais salants, la substance organique est détruite et l'iode minéral peut dès lors apparaître.

D'où provient l'iode organique de la mer, aussi bien celui des algues, spongiaires, etc., que celui qui s'est fixé dans la matière iodée soluble dans l'eau ? Vient-il de sources et d'émanations issues des profondeurs, là où l'absence de toute lumière ne permet pas la vie des organismes du plankton ? Ne passe-t-il à l'état organique et organisé que plus haut, dans les couches plus ou moins illuminées de la mer ? M. A. Gautier tentera d'élucider ces points.

Cause d'erreur dans la recherche des albuminoïdes urinaires. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux* d'avril 1899). — Il est admis que, dans les affections leucémiques, les malades éliminent par l'urine une assez forte proportion de corps xantho-uriques, et, d'après Kossel et Horbaczewski, ce phénomène est dû à ce que les substances nucléiniques qui proviennent de la désagrégation des leucocytes, si marquée dans la leucémie, se dédoublent en produits uriques et xanthiques.

Dans la plupart des cas, les urines des leucémiques sont suffisamment acides pour laisser déposer, après l'émission, par simple refroidissement, une forte proportion de leur acide urique, et ne garder en solution, avec les corps xanthiques, que la proportion de cet acide compatible avec l'acidité et la température du milieu, ainsi qu'avec la dose des phosphates, dont le rôle, dans la précipitation urique, est très accusé. De telle sorte que ces urines acidulées, après clarification par filtration ou repos, ne laissent déposer qu'au bout d'un temps assez long, et presque toujours cristallisé, le résidu d'acide urique qu'elles renferment.

Il n'en est pas de même lorsque les urines leucémiques sont faiblement acides et pauvres en phosphates ; dans ce cas, elles peuvent rester limpides après refroidissement complet, l'acide urique qu'elles renferment étant sous forme saline et soluble ; mais, si l'on additionne ces urines de réactif Tanret ou de réactif d'Esbach, ou même d'acide acétique, elles se troublent abondamment, et un essai superficiel pourrait faire croire à la présence, dans ces urines, de matières albuminoïdes, notamment de corps albumosiques ou peptoniques, le trouble formé disparaissant à chaud.

Si l'on recueille le précipité sur un filtre, on constate qu'il est uniquement formé d'acide urique, se présentant avec tous les caractères de l'acide amorphe (improprement appelé urate acide

de soude), qui se précipite fréquemment pendant l'hiver dans les urines hyperacides refroidies.

C'est en leur qualité de liquides acides, et non d'agents d'insolubilisation des albuminoïdes, que les réactifs de Tanret et d'Esbach, ainsi que l'acide acétique, précipitent de telles urines; tout acide minéral ou organique produit, en effet, avec elles, les mêmes phénomènes.

C'est probablement une urine de cette sorte que M. Crinon a eue entre les mains et dont il a parlé dans un article intitulé : *Urine anormale par excès d'acide urique* (1). Cette urine, limpide, ne laissait déposer qu'un sédiment insignifiant après un repos de plusieurs heures, ne donnait aucun trouble à l'ébullition, mais fournissait un trouble très prononcé par addition de quelques gouttes d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique; ce trouble était produit par un fin précipité, que M. Crinon identifia avec l'acide urique par la réaction de la murexide.

M. Denigès a eu, à trois reprises différentes, de pareilles urines à examiner; voici le résultat de leur analyse :

	N° 1	N° 2	N° 3
Densité.....	1.014	1.015	1.017
Acidité en acide phosphorique....	0 gr. 99	1 gr. 41	1 gr. 00
Acide phosphorique.....	0.50	0.70	0.60
Urée.....	14.50	15.00	16.00
Acide urique.....	1.15	1.12	1.20
Corps xanthiques.....	0.61	0.50	0.65
Corps xantho-uriques.....	1.70	1.68	1.85
Chlorures en chlorure de sodium..	0.90	4.60	5.20

On voit que, dans ces urines, le rapport de l'acide phosphorique à l'urée est deux ou trois fois moindre qu'à l'état normal, tandis que le rapport des corps xantho-uriques à l'urée est triple environ de la moyenne.

M. Denigès a cru intéressant d'appeler l'attention sur ces anomalies; d'autant que, dans ces derniers temps, on a conclu à la présence de corps albumosiques dans les urines de leucémiques ou de personnes atteintes d'affections de la moelle osseuse, par le seul fait que ces urines précipitaient par l'acide acétique. On s'expose assurément à de graves mécomptes en ne poussant pas plus loin les recherches.

Dans les cas douteux, il suffit d'aciduler l'urine suspecte avec l'acide phosphorique et de filtrer; après avoir identifié le précipité avec l'acide urique, par la réaction de la murexide ou toute autre réaction appropriée, on recherche les albuminoïdes dans le liquide filtré par les procédés connus.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 49.

Absence du fluor dans les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré-les-Bains. — M. PARMENTIER (*Comptes rendus* du 1^{er} mai 1899). — On sait que les verres dont on se sert pour boire les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré-les-Bains présentent des taches semblables, comme aspect, à celles que produit l'acide fluorhydrique, et, au bout d'une saison, ils sont devenus opaques, comme si on les avait traités par les vapeurs d'acide fluorhydrique ; ces verres peuvent être frottés, lavés avec les acides, sans qu'il soit possible de leur rendre leur transparence. On a conclu de ces faits à la présence du fluor dans ces eaux.

Or, il y a *a priori* impossibilité à ce qu'il existe, dans les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré, des composés fluorés capables d'attaquer le verre, attendu que ces eaux contiennent de la silice, ainsi que des bicarbonates alcalins et terreux.

D'ailleurs, si l'on gratte la surface de ces verres avec un canif bien tranchant, on en détache une substance blanche, qui, traitée par l'acide fluorhydrique, fait légèrement effervescence, et il se produit des vapeurs de fluorure de silicium faciles à reconnaître. Il reste dans la capsule un faible résidu de carbonate de chaux. Le dépôt formé sur le verre est donc formé de silice blanche, mêlée de carbonate de chaux, et cette silice présente une adhérence considérable.

On peut rendre la transparence aux verres qui paraissent corrodés par les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré, en les plongeant rapidement dans l'acide fluorhydrique étendu et les lavant immédiatement à l'eau.

Fluor dans les eaux minérales. — M. Ch. LEPIERRE. (*Comptes rendus* du 23 mai 1899). — M. Parmentier a publié un travail dans lequel il conclut que les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré ne contiennent pas de fluor (1) ; le résultat des recherches faites par lui sur ces deux eaux minérales ne prouve nullement que d'autres eaux ne contiennent pas de composés fluorés. Niklès, Ch. Sainte-Claire-Deville, Gouvenain, etc., ont constaté la présence des fluorures dans beaucoup d'eaux ; M. Wilm en a trouvé dans les eaux de Plombières, de Bourbonne-les-Bains, etc. ; Frésenius est arrivé aux mêmes constatations en Allemagne ; MM. Ferreira da Silva, Sousa Reis et M. Lepierre lui-même ont trouvé du fluor dans certaines eaux du Portugal.

En général, les fluorures ne se rencontrent qu'à l'état de traces dans les eaux ; cette règle comporte néanmoins des exceptions : l'eau de Gerez, dans le nord du Portugal, qui est très faiblement minéralisée (300 milligr. environ de sels par litre), renferme de 22 à 25 milligr. de fluorure alcalin (probablement de sodium), soit 10 à 12 milligr. de fluor combiné.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, l'article précédent.

La recherche analytique du fluor dans les eaux peut se faire : 1^o par le procédé classique, consistant à corroder des traits faits sur un verre de montre de Bohême recouvert de cire, en chauffant le résidu de l'eau avec $\text{SO}^{\circ}\text{H}^2$; 2^o par les méthodes de Lasne ou de Carnot ; 3^o s'il y a de la silice, par la formation du fluorure de silicium ; 4^o par la formation de cristaux de fluosilicate de soude, dont les petits prismes hexagonaux bipyramidés sont caractéristiques (réaction microchimique de Boricky).

Recherche et dosage colorimétrique de petites quantités d'iode dans les matières organiques. —

M. P. BOURCET (*Comptes rendus* du 1^{er} mai 1899). — La méthode proposée par M. Bourcet consiste à humecter avec de la potasse exempte d'iode la substance dans laquelle on veut rechercher cet élément, après l'avoir préalablement hachée ou pulvérisée; on dessèche à l'étuve à 100 degrés; on pulvérise de nouveau la masse desséchée, et on la fond avec de la potasse pure dans une capsule de nickel; la fusion terminée, on laisse refroidir; on traite par l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus sensiblement alcaline; on ajoute à la liqueur $\text{SO}^{\circ}\text{H}^2$ dilué à 1/5, jusqu'à neutralité, en évitant tout échauffement; on verse alors quelques gouttes de potasse, et on additionne la liqueur de la moitié de son volume d'alcool à 95^o; la majeure partie du sulfate de potasse se précipite à l'état de poudre fine, qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'alcool à 30^o, qui entraîne les eaux-mères dont elle est imprégnée; le filtratum est évaporé au tiers de son volume primitif et additionné, après refroidissement, d'alcool à 90^o; une nouvelle quantité de sulfate de potasse se précipite, qu'on essore et qu'on lave avec l'alcool à 30^o comme précédemment; en renouvelant plusieurs fois la concentration des liqueurs filtrées et leur précipitation par l'alcool, on finit par éliminer tout le sulfate de potasse, alors que l'iode, s'il en existe, se concentre dans les liqueurs alcalines solubles dans l'alcool.

Les dernières liqueurs ainsi obtenues sont évaporées à sec dans une capsule de nickel ou de porcelaine, et le résidu est soumis à un léger coup de feu, qui détruit la petite quantité de matière organique qui pourrait avoir subsisté.

On laisse refroidir; on reprend par l'eau distillée; on filtre, et, dans les quelques cc. de liqueur ainsi obtenus, on déplace l'iode par les vapeurs nitreuses, en présence du sulfure de carbone, et on le dose colorimétriquement suivant la technique indiquée par M. Rabourdin et par M. Nicloux.

M. Bourcet s'est assuré que, par cette méthode, on peut retrouver la totalité de l'iode ajouté à une matière organique azotée ou non et non iodée.

M. Bourcet a dosé l'iode dans un certain nombre de substances alimentaires; il en a trouvé dans tous les poissons, même dans

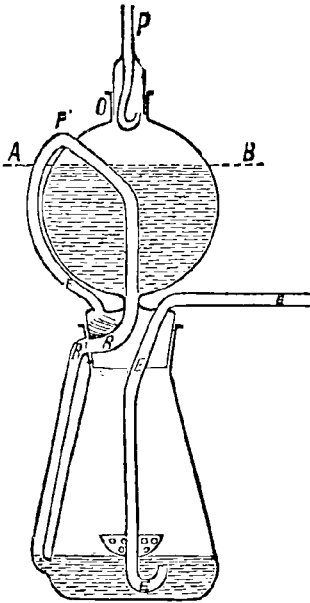
les poissons d'eau douce. Dans les tripes du poisson désigné sous le nom de *colin*, il en a trouvé jusqu'à 2 milligr. 4 par kilog., dans les crevettes, 0 milligr. 7 ; dans l'huître, 1 milligr. 3 ; dans la carpe, 0 milligr. 6, etc..

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour le dosage du bioxyde de manganèse.

— M. M. NOTHOMB (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 50). — De nombreux appareils pour la détermination du manganèse ont déjà été décrits ; presque tous reposent sur l'oxydation de l'acide oxalique par le bioxyde de manganèse en présence de SO^4H^2 . Beaucoup de ces

appareils sont trop lourds et trop encombrants pour être pesés sur les trébuchets ordinaires. Celui que l'auteur a imaginé est peu encombrant et présente l'avantage de pouvoir être pesé facilement sur ces sortes de balances ; tout rempli, son poids n'est guère que de 80 gr. environ. Il se compose d'un flacon, dans lequel s'opère la réaction, fermé par un bouchon à émeri, qui sert en même temps de robinet, et au-dessus duquel se trouve un récipient contenant SO^4H^2 . Ce bouchon est traversé par un tube E, qui porte à son extrémité inférieure une petite corbeille en verre, destinée à recevoir l'acide oxalique nécessaire à la réaction ; ce tube sert aussi à introduire de l'air lorsque l'attaque est terminée, pour chasser les dernières traces d'acide carbonique.



Le récipient supérieur a un double but : tout d'abord, il contient l'acide sulfurique nécessaire à la réaction, et, de plus, il sert comme appareil de séchage pour retenir l'eau entraînée par l'acide carbonique dégagé.

On opère, avec cet appareil, de la manière suivante : on verse SO^4H^2 étendu dans le flacon inférieur, à une hauteur telle que la petite corbeille ne puisse baigner dans le liquide lorsque l'on place le bouchon ; le manganèse, préalablement pesé, est introduit avec l'acide étendu, et, dans la corbeille, on met de l'acide

oxalique en cristaux ; les deux parties de l'appareil sont réunies de façon que le tube R n'arrive pas en face de l'ouverture du tube R'. On verse SO^3H^2 concentré dans le récipient supérieur par l'ouverture O, jusqu'à la hauteur AB, et on ferme avec le bouchon p.

On ferme le tout, et, pour produire la réaction, on tourne le bouchon, jusqu'à ce que l'ouverture du tube R soit en face de celle du tube R' ; de cette manière, une partie de l'acide concentré s'écoule dans le flacon inférieur, et l'acide oxalique se trouve submergé. L'attaque commence ; l'acide carbonique formé se dégage par le tube F et pénètre dans le récipient supérieur, où il abandonne son humidité à l'acide sulfurique. L'opération terminée, on fait passer un courant d'air sec par le tube E, pour chasser les dernières traces d'acide carbonique, et on reprend le poids de l'appareil ; la différence sert à calculer la quantité de MnO^2 contenu dans l'échantillon analysé.

Cet appareil donne de très bons résultats, et il peut être également appliqué à d'autres usages, par exemple au dosage de l'acide carbonique dans les carbonates.

H. C.

Recherche de l'or dans les minerais. — M. Dr J. OILLY (*Eng. and Min. Journal*, 1899, p. 499). — La méthode suivante permet, d'après l'auteur, de déceler *0 gr. 77 d'or à la tonne*, avec certitude.

Le mode opératoire est le suivant : on introduit environ 120 gr. du minerai finement pulvérisé dans un flacon ; on ajoute un égal volume de teinture d'iode et on agite le mélange.

On laisse en contact pendant une heure au plus, en agitant de temps en temps, et, finalement, on laisse reposer. On plonge ensuite dans la solution claire une bande de papier filtre que l'on dessèche ensuite. Cette opération est faite à six reprises successives, de manière à saturer complètement le papier. On calcine ensuite cette spirale de papier, dont la cendre, dans le cas de la présence de l'or, offrira une coloration pourpre, qui devra, si l'on l'humecte d'eau bromée, disparaître rapidement. Cette dernière opération s'exécute très bien sur une assiette.

L'essai précédent peut-être modifié de la façon suivante : on recouvre environ 120 gr. de minerai finement pulvérisé d'eau bromée, et, après agitation pendant une heure, on filtre la solution, et on ajoute du protochlorure d'étain au filtrat. C'est la réaction classique du pourpre de Cassius.

Dans le cas des sulfures, ces essais devront être précédés d'un grillage, et, lorsque le minerai contient des quantités un peu notables de carbonate de chaux, on devra procéder à une recalcination, en présence du carbonate d'ammoniaque.

P. T.

Dosage de la potasse. — M. E. WIGHTMAN BELL (*Chemical News*, 1899, p. 135). — La méthode la plus en usage et la plus exacte, pour le dosage de la potasse, est la méthode au chlorure double de platine et de potassium. Cependant, pour obtenir, avec cette dernière, des résultats rigoureux, il est nécessaire d'éliminer les acides phosphorique et sulfurique, les oxydes alcalino-terreux et métalliques, ce qui est long et exige de multiples opérations. Le procédé suivant, recommandé par l'auteur, qui l'emploie depuis très longtemps, réduit considérablement le temps habituellement exigé pour un dosage, tout en permettant une élimination pratique des composés gênants indiqués précédemment.

Dans le cas d'une analyse d'engrais, l'auteur recommande la marche suivante : 5 ou 10 gr. de l'échantillon sont mis à bouillir avec environ 150 cc. d'eau, (avec ou sans addition d'HCl). La solution est ensuite additionnée d'une quantité suffisante d'ammoniaque pour produire une légère alcalinité ; puis, *sans filtrer*, on additionne le liquide d'un excès assez considérable (10 à 20 gr.) de carbonate de baryte ; l'ébullition est continuée une demi-heure. On filtre, on lave le précipité et on amène à un volume de 500 cc.

50 cc. de cette dernière solution sont évaporés à sec dans une capsule, en présence d'une petite quantité d'oxalate d'ammoniaque ; on calcine très légèrement ; on traite par l'eau chaude, et on filtre ; le filtrat est évaporé avec HCl et du chlorure de platine, et on procède ensuite suivant la méthode habituelle.

Divers essais de dosage par ce procédé, opérés sur des mélanges de potasse avec du superphosphate, des cendres d'os, du sulfate d'ammoniaque, du nitrate de soude, etc., ont donné les résultats suivants :

Potasse employée	0.1012	0.0500	0.200	0.425
— trouvée	0.1006	0.0498	0.201	0.423

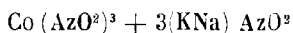
Dans le cas d'une analyse de terre, on peut employer la solution chlorhydrique de l'échantillon ; après l'avoir rendue alcaline par l'ammoniaque, on traite par le carbonate de baryte et on continue comme précédemment ; ou bien l'échantillon de terre est humecté avec SO^4H^2 concentré ; puis on calcine légèrement, et le résidu est mis à bouillir avec de l'eau ; on ajoute ensuite le carbonate de baryte, on continue l'ébullition, on filtre, et une portion du filtrat est évaporée directement avec HCl et du chlorure de platine, sans qu'il soit, dans ce cas, nécessaire d'ajouter de l'oxalate d'ammoniaque.

Pour la détermination de la potasse dans les substances végétales, la matière organique est détruite en traitant l'échantillon par un peu de SO^4H^2 , calcinant et suivant ensuite le procédé indiqué précédemment pour l'analyse d'une terre.

H. C.

Dosage de la potasse. — M. H. WEBER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, mars 1899, p. 171). — L'auteur passe en revue les différentes méthodes employées pour le dosage de la potasse. Il cite une nouvelle méthode basée sur la précipitation des sels de potasse par un excès de réactif composé d'acétate de cobalt et de nitrite de soude.

Il se forme, avec ce réactif, un précipité dont la composition est, d'après Gilbert :



Comme ce précipité contient des quantités très variables de sodium et d'eau de cristallisation, il ne se prête pas à la pesée directe pour le dosage du potassium. Néanmoins, comme on peut obtenir la précipitation complète du potassium dans des solutions qui en contiennent de 0,2 à 2 p. 100, même en présence de beaucoup d'autres sels, l'auteur a étudié quelles étaient les meilleures conditions à réaliser pour effectuer le dosage. Il faut commencer par enlever l'ammoniaque en distillant avec de la chaux ; on enlève en même temps l'acide phosphorique ; il est nécessaire aussi d'éliminer l'acide borique et l'acide silicique par un traitement à l'acide fluorhydrique et à SO^2H^2 . Les solutions ne doivent pas contenir non plus un trop grand excès d'acides minéraux libres. On s'en débarrasse par évaporation ou par une addition d'acétate de soude.

Le précipité cobaltique est insoluble dans un excès de réactif, ainsi que dans l'alcool à 80°. Les sels étrangers peuvent donc être enlevés par lavage avec le réactif, et l'excès du réactif peut s'éliminer par l'alcool à 80°.

Le précipité cobaltique est ensuite chauffé avec HCl ; on calcine à 300 degrés et le résidu est épuisé par l'eau.

Les dissolutions obtenues sont évaporées avec l'acide perchlorique ou le chlorure de platine, suivant la méthode ordinaire. Le réactif cobaltique employé par Gilbert est composé ainsi :

Acétate de cobalt cristallisé.....	10 gr.
Nitrite de soude pur.....	90 gr.
Acide acétique de 1,04 de densité.....	25 cc.
Eau q. s. pour.....	1 litre.

Ce réactif peut se conserver pendant plusieurs mois. Cependant, il vaut mieux le préparer au moment de l'usage, en mélangeant à volumes égaux deux solutions préparées à l'avance, l'une contenant 20 gr. d'acétate de cobalt avec 50 cc. d'acide acétique par litre, l'autre 180 gr. d'azotite de soude par litre.

Il faut employer un grand excès de réactif pour que la précipitation soit complète. Pour 1 gr. de chlorure de potassium, il faut employer 300 cc. de réactif. On abandonne le mélange pendant 12 heures à 40 degrés ; on ajoute quelques gouttes d'acide acétique ; on filtre, on lave trois fois avec le réactif, puis avec de l'alcool à 80°. On redissout le précipité dans HCl et on continue le traite-

ment comme il a été dit plus haut. Les résultats sont exacts, même en présence des sels de baryum, de calcium, de magnésium, d'alumine, de fer, de zinc, de manganèse et de nickel. H. D.

Réaction du cobalt. — M. RUSTING (*Nederlandsch Tijdsch. voor Pharm., Chem. en Toxicol.*, 1899, XI, p. 42). — La solution dans laquelle on veut caractériser le cobalt est additionnée de quelques cc. d'une solution concentrée de sulfocyanure de potassium, puis on verse sur le mélange une petite couche d'éther et d'alcool. Ce mélange prend, s'il y a du cobalt, une belle coloration bleue, due à la solubilité du sulfocyanure de cobalt dans le liquide éthéro-alcoolique. On peut retrouver nettement le cobalt dans une solution contenant 1 p. 100 de ce métal.

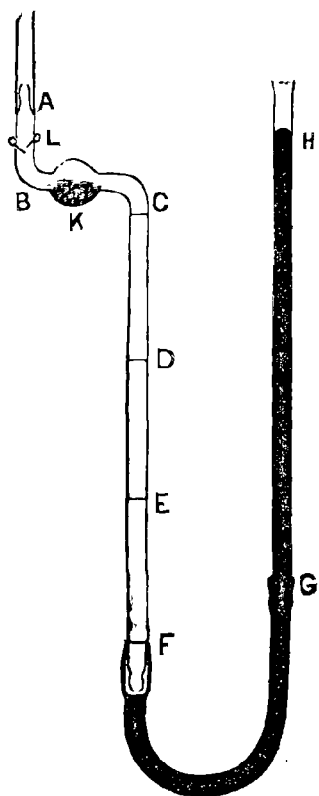
La présence du nickel ne gêne pas la réaction, mais, quand il y a du fer dans la liqueur, la coloration rouge du sulfocyanure de ce métal masque complètement la coloration bleue du cobalt.

Recherche du cobalt. — M. WEFERS BETTING (*Nederlandsch Tijdsch. voor Pharm., Chem. en Toxicol.*, 1899, XI, p. 64). — L'auteur a modifié la réaction ci-dessus pour déceler le cobalt malgré la présence du fer. On ajoute au liquide à analyser une solution concentrée de sulfocyanure de potassium. Il se produit une coloration rouge plus ou moins intense, suivant la quantité de fer. On projette alors dans la solution quelques cristaux d'hyposulfite de soude et on chauffe doucement. Le liquide se décolore. On filtre, et on verse sur la liqueur filtrée le mélange éthéro-alcoolique ; s'il y a du cobalt, il se produit aussitôt, à la surface de séparation, un anneau bleu. On peut ainsi déceler un milligr. de cobalt ajouté à 1 gr. de perchlorure de fer. Le nickel et le chrome ne gênent pas la réaction.

Appareil pour déterminer la composition du gaz ammoniac, de l'acide sulfureux, de l'eau, etc. — M. G. GEORGES (*Chemical News*, 1898 p. 203). — Cet appareil peut être employé pour déterminer la composition d'un certain nombre de composés gazeux.

Il se compose d'un tube de verre AF, réuni par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc avec un tube de pression GH. Le tube AF est en verre d'Inna, d'environ 1 centimètre de diamètre. Les différentes dimensions des diverses parties de ce tube sont les suivantes : AB et BC ont chacune environ 8 centimètres, et CF, 60 centimètres. Deux fils de platine sont soudés à l'intérieur en L, et une petite ampoule est soufflée en K. Le tube de A à F. est divisé par une graduation en quatre parties égales entre elles, AC, CD, DE et EF ; cette graduation se compose d'une ligne circulaire obtenue au moyen de l'acide fluorhydrique.

Détermination de la composition du gaz ammoniac.— Le tube AF, après avoir été bien nettoyé et séché, est réuni au tube de pression HG, par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc. Un petit bout de tube de la même substance est également placé sur la partie A, où il peut être fixé solidement au moyen d'une ligature.



Du mercure bien sec est ensuite versé dans HG, et celui-ci est élevé jusqu'à ce que le tube AF en soit complètement rempli ; ceci obtenu, une pince à vis est placée en A, sur le petit tube de caoutchouc, et l'appareil est prêt à recevoir le gaz ammoniac qui doit être bien sec ; on l'obtient dans cet état de siccité en chauffant légèrement une solution d'ammoniaque et faisant passer le gaz obtenu dans deux éprouvettes contenant de la chaux vive. Lorsque le gaz paraît suffisamment pur, on réunit l'extrémité de l'appareil producteur avec le tube AF ; la pince est desserrée ; le tube de pression est abaissé et, en quelques instants, le remplissage est obtenu ; la pince est resserrée. Un petit entonnoir à large douille est fixé sur le caoutchouc supérieur du tube en A ; on y introduit une petite quantité d'oxyde cuivrique en poudre très fine et fraîchement calcinée. La pince est ouverte, tout en maintenant le tube de pression abaissé ; l'oxyde cuivrique pénètre dans l'espace contenant le gaz ammoniac et se réunit dans l'ampoule K.

Le tube de pression est ensuite élevé ; une partie du gaz ammoniac est chassée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus, comme volume, que celui compris entre A et D ; dans ces conditions, le gaz se trouve dans l'appareil à la pression atmosphérique.

Les électrodes L sont réunies avec une forte bobine d'induction ; on fait passer pendant quelques instants une série d'étincelles ; le volume primitif occupé par le gaz est maintenant à peu près double ; on laisse la température à l'intérieur de l'appareil s'équilibrer avec celle de l'extérieur ; on ajuste la pression, et le volume gazeux doit occuper l'espace AF (à très peu de chose près). L'ampoule K est chauffée d'abord légèrement, puis portée au rouge ; l'oxyde de cuivre qu'elle contient est réduit par l'hydrogène, et,

lorsque la réaction est terminée et que le tout est revenu à la température ambiante, le résidu gazeux, constitué par l'azote, doit occuper le volume AC. On peut donc conclure que deux volumes de gaz ammoniac sont composés de trois volumes d'hydrogène et d'un volume d'azote.

Pour démontrer que l'*acide sulfureux* contient son volume d'oxygène, l'appareil est disposé comme dans l'expérience précédente; on remplace l'oxyde de cuivre par du soufre bien pur, et l'espace AD du tube est rempli avec de l'oxygène. On chauffe légèrement les parties AB et CD avec un bec Bunsen, puis l'ampoule K. Le soufre s'enflamme, et l'oxygène est converti en acide sulfureux. Après refroidissement, et après avoir équilibré la pression, on remarque que le volume primitif n'a point changé. L'acide sulfureux contient donc un volume d'oxygène égal au sien. Une solution assez concentrée de bichromate de potasse étant introduite dans l'appareil, tout le gaz qui y est contenu est entièrement absorbé.

Pour démontrer que l'*eau* est composée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, on remplit l'espace AD avec ce dernier gaz, et DF avec de l'hydrogène. Dans ces conditions, le tube contient deux volumes d'oxygène et deux volumes d'hydrogène. On fait passer l'étincelle, après avoir assujéti très solidement les deux branches de l'appareil. La pression est équilibrée, et on constate que la partie AC est remplie d'oxygène.

L'expérience peut être répétée en employant un volume d'oxygène et trois volumes d'hydrogène.

L'appareil peut également servir à démontrer la composition des composés oxygénés de l'azote, ainsi que celle de l'air; dans le premier cas, on emploie le potassium pour absorber l'oxygène; dans le second cas, l'emploi du phosphore est plus recommandable.

H. C.

Nouvelle méthode de séparation des matières protéiques et des corps amidés. — M. J. W. MALLET (*The Analyst*, décembre 1898, p. 328). — L'auteur a essayé les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour la séparation de ces deux classes de composés: la dialyse, l'action de l'acide nitreux, le traitement au permanganate de potasse en solution acide ou alcaline, l'hypobromite de soude, l'hydrate d'oxyde de cuivre, la précipitation au moyen de l'alcool, l'emploi d'une série de réactifs habituellement recommandés, comme l'acide phénique, l'acide trichloracétique, la formaldéhyde, etc., etc., l'emploi du tannin et de l'acide phosphotungstique. Ces deux derniers réactifs sont les seuls qui ont donné, dans des conditions spéciales, les résultats les plus satisfaisants; c'est pourquoi l'auteur croit utile de signaler ces conditions spéciales. Stutzer avait prétendu que les matières protéiques, en général, étaient précipitées par l'acide

phosphotungstique et que les amidés ne l'étaient pas par ce réactif; cette assertion n'est pas absolument juste, car les peptones sont incomplètement précipitées; de plus, quelques substances de nature amidée donnent un précipité presque insoluble dans l'eau froide, mais la solubilité de ce dernier augmente avec l'élévation de la température.

L'auteur divise les substances dont il est question en trois classes :

a) Substances qui, en solution assez concentrée, ne donnent aucun précipité avec l'acide phosphotungstique;

b) Substances qui sont précipitées par le même réactif en solution concentrée; le précipité se redissout avec plus ou moins de facilité, si l'on chauffe le liquide (ou si on le traite par l'eau chaude); il réapparaît par refroidissement;

c) Substances qui sont précipitées, et dont le précipité n'est pas sensiblement soluble dans l'eau; le liquide surnageant, chauffé avec le précipité, reste clair à chaud, comme par refroidissement.

Au premier groupe (a) appartiennent les substances suivantes : la glycoline, l'alanine, la leucine, l'asparagine, l'acide aspartique, la tyrosine et l'allantoïne.

Au second (b) : la glutamine, la créatine, la créatinine, l'hypoxanthine, la carnine et l'urée. Le précipité donné par les peptones se dissout à chaud et se reprécipite par refroidissement.

Au troisième (c) : l'albumine d'œufs, la fibrine, la caséine, la légumine, la globuline, la vitelline, la myosine, la syntonine, l'hémoglobine, l'albumose, la gélatine et la chondrine.

Les substances amidées suivantes, précipitées par l'acide phosphotungstique, sont solubles dans l'eau chaude (à 98 degrés) dans les proportions suivantes : La bétaine, 1 partie dans 71 parties d'eau; la créatine, 1 dans 107 parties; la créatinine, 1 dans 222; l'hypoxanthine, 1 dans 98; la carnine, 1 dans 132.

Il semble donc possible, par précipitation avec l'acide phosphotungstique et lavage à l'eau chaude du précipité, de séparer les substances amidées de toutes les matières protéiques et substances semblables, à l'exception cependant des peptones. Ces dernières sont complètement précipitées par le tannin, et ce réactif, employé conjointement avec le premier, permet la solution complète du problème.

Les réactifs employés sont, d'abord, des solutions à 5 et 10 p. 100 d'acide phosphoduodécitungstique dans l'eau additionnée de 2,5 p. 100 d'HCl, et des solutions aqueuses d'acide tannique à 5 et 10 p. 100.

Voici la méthode employée par l'auteur, et son application à l'analyse d'une viande cuite ou crue, ce qui est le cas le plus simple :

L'échantillon, soigneusement choisi et pesé exactement, est placé

dans un mortier de porcelaine vernissée, avec une assez forte quantité de sable à arêtes vives, précédemment chauffé au rouge en présence de l'air (on peut le remplacer par une même proportion de verre dur en petits éclats, également chauffé avant l'emploi) ; l'une ou l'autre de ces deux substances permet, par trituration, d'obtenir une pulpe de viande très divisée et bien homogène. Celle-ci, après ce traitement, est divisée en deux parties égales ; sur l'une, on détermine l'azote total par la méthode de Kjeldahl-Gunning, en employant une très forte proportion de SO_4H^2 , s'il est nécessaire ; on peut sécher l'échantillon avant le traitement. La seconde partie est mise en digestion avec de l'eau froide ; on filtre sur papier exempt d'azote, et on lave le résidu dans de l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne donne plus de résidu appréciable de matière soluble. L'eau froide est employée de préférence à toute autre pour éviter l'action et l'extraction des matières gélatinoïdes. La créatinine se dissout très aisément, ainsi que la sarcosine ; la créatine se dissout un peu moins facilement ; la xanthine, l'hypoxanthine (1 : 300) et la carnine (1 : 342) sont plus difficilement solubles.

Le filtrat est ensuite légèrement acidifié avec l'acide acétique et chauffé à environ 90 degrés, puis filtré pour séparer le coagulum ; on peut également employer, dans cette seconde opération, un peu de sable ou de verre pilé, pour faciliter la réunion et le lavage du précipité.

A ce second filtrat, on ajoute la solution d'acide phosphotungstique, aussi longtemps qu'il se forme un précipité, en ayant soin d'en mettre un excès. Le liquide et le précipité sont chauffés vers 90 degrés ; on filtre en maintenant cette température, et on lave avec de l'eau très chaude.

Si l'on considère maintenant que l'azote, dans l'échantillon, se trouve sous deux formes distinctes : à l'état de composés amidés et de substances protéïques, il ne reste plus qu'à doser l'azote par le procédé Kjeldahl dans le contenu des trois filtres employés, et de soustraire la proportion trouvée de l'azote total déterminé sur la première partie de l'échantillon ; la différence donne l'azote des composés amidés.

Dans le cas où l'échantillon contiendrait de l'ammoniaque ou des sels de cette base, des nitrates ou des alcaloïdes, l'azote de ces composés devrait être déterminé séparément et déduit de l'azote total, avant de défalquer celui des matières protéïques. S'il existe aussi de la lécithine, on peut extraire cette dernière au moyen de l'éther et faire suivre l'extraction avec ce dissolvant d'un lavage avec un mélange d'alcool et d'éther, pour être bien certain de son élimination complète. Un dosage du phosphore, dans ce cas, est nécessaire, car c'est sur sa proportion qu'est basé le calcul de l'azote de la lécithine, qui est défalqué ensuite de l'azote total.

Lorsque les peptones sont présentes, elles doivent être précipitées, dans la solution acidifiée avec l'acide acétique, par une solution de tannin ; on chauffe la liqueur et, lorsque celle-ci est complètement refroidie, on ajoute de l'acide phosphotungstique ; on filtre le précipité et on le lave avec de l'eau froide. On dose l'azote sur le filtre et son contenu par la méthode de Kjeldahl, et l'azote déterminé est compté comme une partie de l'azote protéique.

Les divers filtres et précipités contenant les matières protéiques peuvent être traités séparément ou simultanément pour le dosage de l'azote. Il est nécessaire, aussitôt qu'un filtre est lavé, de l'introduire immédiatement, encore humide, dans SO_2H^2 concentré, pour éviter une décomposition possible et une perte d'azote à l'état d'ammoniaque, et, lorsqu'ils sont tous réunis, on procède alors à leur attaque.

Dans le cas de la présence des protéoses, il est nécessaire de déterminer ces dernières ; pour cela, on sature leur solution aqueuse (après acidification par l'acide acétique, chauffage et refroidissement) avec du sulfate de zinc ; on détermine ensuite l'azote dans le précipité.

Lorsqu'il existe des substances gélatinoïdes, comme dans le cas de l'analyse des potages, ragoûts, extraits de viande, etc., etc., on peut employer, au moins une fois, de l'eau chaude pour le lavage de l'échantillon primitif, ce qui a l'avantage de faciliter l'extraction des matières amidées qui sont peu solubles ; celles-ci sont plus aisément dissoutes encore en acidulant légèrement les eaux de lavage ; ce dernier point est surtout avantageux pour l'extraction de la tyrosine.

Dans certains éléments de nature végétale, qui contiennent de l'amidon, on doit éviter d'employer l'eau chaude au début, car celle-ci se chargerait de principes visqueux qui rendraient la filtration difficile.

Dans tous les cas où les matières alimentaires à examiner sont traitées par l'eau, il est bon, pour faciliter la filtration, d'ajouter du sable ou du verre pulvérisé.

S'il existe des matières grasses en quantité notable, il faut les éliminer au préalable par l'éther. Les composés amidés sont peu solubles dans ce véhicule, mais on peut traiter la solution éthérée des matières grasses par de l'eau acidulée, évaporer cette dernière et déterminer l'azote dans le résidu.

La méthode précédemment indiquée a pour but principal la séparation de l'azote protéique de l'azote amidé, mais il peut être quelquefois utile de connaître la proportion approximative de chacun des composés azotés composant une substance alimentaire à examiner ; pour cela, il suffit de multiplier l'un des facteurs donnés ci-après par la quantité d'azote trouvée dans chaque cas :

Pour les matières protéïques ou substances analogues, l'azote trouvé doit être multiplié par le facteur 6,25.

Pour les bases animales ou composés amidés d'origine animale contenus dans les substances alimentaires, ce facteur est 3.05.

Pour les composés amidés ou amido-acides d'origine végétale, le facteur est 5.15.

Pour le mélange des composés amidés contenus dans le résidu de la digestion, le facteur est 9.45. H. C.

Levure et pain falsifiés. — M. A. LAM. (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 309). — L'auteur a trouvé, dans une levure, 42 p. 100 de fécule de pomme de terre, et, dans une levure américaine, 5,11 p. 100 d'alumine.

Le même auteur a trouvé, dans des échantillons de pain, 109, 137, 148, 100, 218 et 191 milligr. d'alun de potasse pour 100 gr., et jusqu'à 487 milligr. dans des gâteaux.

C. F.

Recherche de la picrotoxine. — M. H. MELZER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1898, p. 347-359). — Si, sur une trace de picrotoxine, on laisse tomber 1 ou 2 gouttes d'une dissolution à parties égales de benzaldéhyde et d'alcool, puis 1 goutte de SO^4H^2 concentré et pur, la picrotoxine se teinte nettement en rouge. En agitant le vase, il se forme des traînées d'un rouge intense partant des points de contact.

En employant d'autres substances déshydratantes que SO^4H^2 , telles que le chlorure de zinc, l'oxychlorure de phosphore, on obtient également des colorations avec la benzaldéhyde et la picrotoxine. F. S.

Recherche de l'aldéhyde formique dans les laits condensés. — M. L. VAN ITALLIE (*Nederland. Tijdschrift*, mai 1898). — La recherche de l'aldéhyde formique par la réaction de Lehner (coloration bleue avec SO^4H^2 contenant un peu de fer) ne peut être employée pour les laits condensés, en raison de la très grande proportion de saccharose que ceux-ci renferment. L'auteur additionne le lait condensé de trois fois son poids d'eau; il élimine ensuite la caséine au moyen de l'acide acétique et il distille; puis il recherche l'aldéhyde formique dans le distillatum au moyen du bisulfite de rosaniline, ou par réduction du nitrate d'argent ammoniacal, ou par transformation en hexaméthylènetétramine. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie végétale et agricole, par M. BERTHELOT, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, professeur au Collège de France, 4 volumes in-8^o, avec figures (Masson et C^{ie}, éditeurs, 120, Boulevard St Germain). Prix : 36 fr. — Cet ouvrage renferme l'ensemble des recherches poursuivies depuis seize ans dans le laboratoire de chimie végétale de Meudon, ayant pour but l'étude des problèmes relatifs à la chimie biologique, étroitement liée avec la synthèse chimique, d'une part, et avec la chimie agricole, d'autre part. C'est une œuvre personnelle et originale pleine de documents scientifiques.

Le tome Ier traite de la *fixation de l'azote libre sur la terre et sur les végétaux*, question controversée depuis un siècle, et à laquelle l'auteur a apporté des solutions et une doctrine définitive. Les expériences exposées dans ce volume démontrent, en effet, cette fixation par deux voies différentes : fixation électrique, opérée sous l'influence de l'électricité atmosphérique silencieuse, et fixation microbienne, opérée sous l'influence des microorganismes contenus dans le sol. Sous cette double influence, l'azote devient actif et entre dans la constitution des plantes et des êtres même.

Le tome II est consacré à l'étude de la *marche générale de la végétation* et à la détermination de l'équation chimique d'une plante annuelle depuis son ensemencement jusqu'à sa mort. Il se termine par l'examen des relations entre les énergies chimiques et les énergies lumineuses.

Dans le tome III, sont exposées les *recherches spéciales sur la végétation* : présence et distribution du soufre, du phosphore, de la silice ; existence et formation des azolates, recherches sur les acides oxalique et carbonique, sur les transformations chimiques des sucres, enfin étude sur les principes oxydables doués de propriétés oxydantes, principes qui jouent un rôle essentiel en chimie physiologique.

Le tome IV comprend deux parties distinctes, dont l'une, générale, est relative à la terre végétale ; l'autre, plus spéciale, est relative au vin.

Dans la première partie, il traite de l'analyse et du dosage des divers éléments de la terre, de l'examen des principes organiques qui la constituent et de leurs relations avec l'ammoniaque atmosphérique.

Ce tome IV se termine par l'exposé des études que l'auteur a faites depuis 1858 sur les vins. Il y traite de la formation des éthers, de l'oxydation des vins, de leur bouquet, et enfin du dosage de l'acide tartrique et de la crème de tartre qu'ils renferment.

Les chimistes œnologues reliront avec fruit les travaux si complets et si intéressants que M. Berthelot, en collaboration avec M. de Fleurieu, a consacrés à l'étude du dosage de l'acide tartrique.

Les enzymes et leurs applications, par le Dr J. EFFRONT, professeur à l'Université nouvelle, directeur de l'Institut des fermentations à Bruxelles ; 1 vol. de 370 pages, (G. Carle et Naud, 3, rue Racine). Prix du volume cartonné à l'anglaise : 9 fr. — Ce livre résume le cours professé par M. Effront à l'Institut des fermentations de l'Université nouvelle de Bruxelles. Il s'adresse à la fois aux personnes qui se livrent à

des études purement scientifiques et à celles qui s'occupent des industries de la fermentation, car, si l'auteur a réservé une place prépondérante aux questions théoriques, il n'a pas négligé de décrire les intéressantes applications pratiques que peuvent recevoir les enzymes. L'étude des ferments chimiques offre, en effet, le double avantage de présenter un grand intérêt scientifique et celui d'offrir de nombreuses applications industrielles.

Après avoir, dans les premiers chapitres, décrit les propriétés générales, le mode d'action et la classification des enzymes, M. Effront aborde l'étude des principales enzymes actuellement connues.

La sucrase, qui transforme le saccharose en glucose et lévulose est traitée dans les chapitres V à VII. La sucrase joue un rôle important dans l'industrie de la fermentation des mélasses. Aussi, pour avoir une bonne fermentation, faut-il tenir compte du pouvoir invertif de la levure que l'on emploie.

L'amylose ou diastase est le ferment soluble qui hydrate l'amidon et le transforme en glucose et dextrines. Cette enzyme reçoit une application industrielle très importante dans le maltage. Aussi, l'auteur lui consacre-t-il plusieurs chapitres fort intéressants. Un chapitre très complet est consacré à l'analyse du malt et à la détermination des pouvoirs saccharifiant et liquéfiant.

La maltase ou glucase est une enzyme qui agit sur l'amidon, les dextrines et le maltose. On sait que cette maltase est sécrétée par la plupart des moisissures qui se développent dans les moûts de brasserie et de distillerie. Une application des plus intéressantes de la maltase est la transformation des matières amyliques en alcool par les levures japonaises et chinoises.

M. Effront étudie, dans les derniers chapitres, la tréhalase, la laccase, l'inulase, la pectase, la cytase, la caroubinase, la lipase, ferments des glycérides, l'émulsine, la myosine, ferment des glucosides, la zymase ou diastase alcoolique, et les oxydases, dont M. Bertrand a découvert le premier terme.

M. Effront consacrera un second volume à l'étude des enzymes des matières protéiques et des toxines.

L'éclairage à incandescence, par M. P. TRUCHOT : 1 vol. de 255 pages, avec 68 figures, de la bibliothèque de la *Revue générale des Sciences*, (Carré et Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris), 4 vol. cartonné à l'anglaise. Prix : 5 fr. — Les progrès réalisés durant ces dernières années par l'éclairage à incandescence ont été le point de départ d'une véritable révolution dans les industries de l'éclairage, et nous devons féliciter notre distingué collaborateur, M. Truchot, d'avoir, dans son nouveau volume, traité cette importante question au double point de vue théorique et pratique, donnant ainsi à ses lecteurs une idée complète et exacte de cette industrie toute récente.

Les premiers chapitres traitent de la théorie de la lumière par incandescence, des mesures photométriques, des unités de lumière, des hypothèses sur la luminescence, etc.

Le chapitre II contient l'histoire de l'éclairage à incandescence et la description des différents systèmes.

Le chapitre III traite des minéraux employés, de leurs caractères, traitement, analyse et marché.

Le chapitre IV décrit la fabrication des manchons incandescents.

Les chapitres V et VI donnent une description des différents brûleurs à incandescence, ordinaires et intensifs, des organes de régulation, etc.

Le chapitre VII est consacré aux différents systèmes d'allumage des becs à incandescence.

Les chapitres VIII et IX étudient et décrivent les divers systèmes d'éclairage à incandescence par le pétrole, l'essence, l'alcool et l'acétylène.

Enfin, les derniers chapitres décrivent les applications du nouvel éclairage, donnent quelques considérations économiques et fournissent la liste des brevets s'y rapportant.

M. Truchot nous donne un aperçu très complet de cette branche si intéressante de l'industrie de l'éclairage ; son livre est fort intéressant et très instructif.

X. R.

Physique et chimie viticoles, par A. DE SAPORTA. 1 vol. de 300 pages avec 44 figures de la bibliothèque de la *Revue générale des Sciences*, (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix du vol. cartonné à l'anglaise ; 5 fr. — Après avoir développé quelques généralités dans le 1^{er} chapitre, l'auteur traite, dans le chapitre II, des analyses agricoles. Dans le III^e chapitre, intitulé : les vignobles et le sol, il traite de l'adaptation de la vigne au sol, et il montre que, le calcaire étant la cause de la chlorose, il importe au viticulteur de savoir reconnaître et doser le calcaire dans ses terres. Le chapitre IV traite des engrais ; le chapitre V, de la météorologie agricole. Le chapitre VI est consacré aux remèdes de la vigne, qui sont, hélas ! fort nombreux ; le sulfure de carbone, le sulfate de fer, le soufre, le sulfate de cuivre, les bouillies cupriques, les sels de mercure. L'ouvrage se termine par deux chapitres auxquels l'auteur a donné, avec juste raison, un grand développement : la vinification et le vin.

Dans le premier, il étudie la composition des moûts, la manière d'en faire l'essai chimique, et la fermentation de ce moût, dans laquelle les trois facteurs suivants jouent surtout un rôle important : la nature des levûres, l'acidité du moût et la température de fermentation.

Enfin, dans le chapitre VIII, relatif au vin, M. de Saporta montre comment se pratique l'analyse sommaire du vin et quelles sont les conditions de conservation et de durée d'un vin.

Le volume de M. de Saporta est un excellent manuel de vulgarisation de ces questions scientifiques qui touchent de si près notre viticulture et il est à souhaiter qu'il soit lu par les intéressés.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaire relative à l'application de la loi concernant la répression des fraudes dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine. — M. le garde des sceaux, ministre de la justice, a adressé aux procureurs généraux la circulaire suivante, relative à l'application de la loi du 46 avril 1897 concernant la répression de la fraude dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine.

« Monsieur le procureur général, le ministre de l'agriculture vient de

me transmettre le texte d'une circulaire qu'il a adressée, le 3 février courant, après entente avec ma chancellerie, aux chimistes experts chargés de procéder à l'analyse des échantillons de beurre et de margarine prélevés en exécution de la loi du 16 avril 1897 et du décret du 9 novembre de la même année.

« Lorsqu'un échantillon a été prélevé, l'expert désigné pour procéder à l'analyse chimique, après avoir déposé son rapport au greffe du tribunal compétent, doit, aux termes de l'article 16 du décret précité, donner avis de ce dépôt aux parties intéressées, au moyen d'une lettre recommandée. Si le fabricant ou vendeur conteste l'analyse, il est tenu de faire sa déclaration au greffe dans un délai de deux jours, celui de la notification non compris.

« Ces dispositions présentent de sérieuses difficultés d'application, s'il s'agit d'un importateur domicilié dans un pays étranger. Dans ce cas, en effet, il est le plus souvent impossible d'établir d'une façon précise la date à laquelle l'importateur a reçu notification du dépôt du rapport, et, par suite, le point de départ du délai de deux jours fixé par l'article 16 du décret du 9 novembre 1897. D'un autre côté, les fabricants ou vendeurs étrangers se trouvent souvent dans l'impossibilité matérielle de prendre, dans le délai de deux jours, connaissance de l'expertise déposée au greffe du tribunal français et d'exercer leur droit d'opposition.

« Pour obvier à ces inconvénients, le ministre de l'agriculture a décidé que, dorénavant, les chimistes experts, lorsqu'ils notifieront par lettre recommandée le dépôt de leur rapport à des importateurs domiciliés en pays étranger, devront réclamer à la poste un « avis de réception », qu'ils transmettront au greffe du tribunal compétent, aussitôt qu'il leur sera parvenu. Ces experts devront, en outre, dans ce cas, joindre à leur lettre recommandée un extrait ou une copie de leur rapport.

« Le point de départ du délai sera ainsi déterminé, en ce qui concerne les fabricants ou vendeurs domiciliés hors de France, par la date indiquée sur l'avis de réception. D'autre part, ces importateurs, qui connaîtront, avant le premier jour utile du délai, les parties essentielles de l'expertise, seront en mesure d'exercer utilement leur droit d'opposition.

« M. le ministre de l'agriculture fait, en outre, observer, dans la circulaire qu'il m'a communiquée, que la lenteur du dédouanement des beurres étrangers soumis à prélèvement, lors de leur arrivée en France, cause aux transactions commerciales un préjudice considérable ; en conséquence, mon collègue invite les chimistes experts à procéder aux notifications de leurs rapports avec la plus grande célérité possible. Il importe que, s'inspirant des mêmes considérations, les magistrats prennent les mesures nécessaires pour que les poursuites exercées en vertu de la loi du 16 avril 1897 reçoivent une prompt solution ».

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 27 janvier 1899 au 3 mars 1899 (1).

285.376. — 31 janvier 1899. — **Astorg**. — Appareil de production automatique du gaz acide carbonique.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

- 285.418. — 28 janvier 1899. — **Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord et M. Boulanger.** — Procédé de fabrication industrielle de l'acide lactique par certaines mucédinées, au moyen des matières amylacées et sucrées.
- 285.426. — 30 janvier 1899. — **Société Actiengesellschaft für Treber-Trocknung.** — Perfectionnement dans le traitement de l'acétate de chaux et dans les appareils employés.
- 285.459. — 31 janvier 1899. — **Société Verein Chemischer Fabriken in Mannheim.** — Four de grillage pour la production de l'anhydride sulfurique directement à l'aide des gaz provenant du grillage.
- 285.523. — 2 février 1899. — **Picot.** — Appareil pour la fabrication de l'acide carbonique pur.
- 285.681. — 7 février 1899. — **Société C. F. Boehringer et Söhne.** — Procédé de fabrication des acides uriques alcoylés.
- 285.664. — 7 février 1899. — **Woltereck.** — Procédé de fabrication de substances colorantes minérales par électrolyse.
- 286.013. — 17 février 1899. — **Société C. F. Boehringer et Söhne.** — Procédé de fabrication des acides oxyméthylénuriques alcoylés.
- 286.203. — 24 février 1899. — **Racine.** — Nouveau procédé de fabrication de l'anhydride sulfureux et de ses dérivés.
- 286.445. — 2 mars 1899. — **Krusche.** — Procédé pour la production d'une matière imitant le feutre avec de la cellulose.
- 286.490. — 3 mars 1899. — **Cohn et Geisenberger.** — Procédé de fixation de l'azote de l'air.

ERRATA

Dans le numéro de juin, page 197, par suite du déplacement du signe =, l'équation qui se trouve à la sixième ligne a été mal reproduite ; il y a lieu de la rétablir comme suit :

$$\frac{n \times 1.8 \times 22 \times 1000}{30 \times 37 \times 1.9774} = \frac{n \times 1.8 \times 0.3 \times 1000}{50} = n \times 10.8$$

Dans le même numéro, page 207, la ponctuation de la 3^e ligne du dernier alinéa doit être rétablie comme suit :

« leur partie supérieure dans un tube de verre C ; chacun d'eux est »

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.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & C^o.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du sucre réducteur dans les moûts et les vins. Influence de l'acétate neutre de plomb et du sous-acétate de plomb. Inversion.

PAR M. H. PELLET.

A la suite de nos recherches sur l'influence du sous-acétate de plomb sur les sucres réducteurs, nous avons cherché si cette influence était également sensible sur des produits autres que ceux de sucrerie, par exemple sur les moûts de raisins et les vins, surtout lorsqu'ils contiennent encore une certaine dose de principes sucrés.

Pour le moment, nous nous contenterons de signaler les faits que nous avons observés en opérant sur des échantillons mis gracieusement à notre disposition par M. Gayon, le professeur distingué de la Faculté des sciences de Bordeaux, qui s'est beaucoup occupé de l'analyse des vins.

Nous avons essayé :

1° L'acétate neutre de plomb ;

2° Le sous-acétate de plomb.

Nous avons opéré sur le liquide naturel, c'est-à-dire avec l'acidité naturelle, et, ensuite, nous avons essayé l'action des mêmes réactifs sur le liquide neutralisé exactement. Nous avons polarisé le liquide normal, sans aucun traitement préalable, et nous avons déterminé la polarisation après l'action de l'acide chlorhydrique exactement comme dans le procédé Clerget. Enfin, nous avons dosé les sucres réducteurs par la liqueur de Fehling avant et après inversion. Nous n'avons pas l'intention de donner tous les chiffres obtenus sur des vins blancs peu sucrés, sucrés, et sur des moûts stérilisés. Nous ne citerons que les résultats obtenus sur les moûts stérilisés, qui font mieux voir les écarts, ceux-ci étant sensiblement dans le même sens pour les vins sucrés et les vins à peu près complètement fermentés.

Voici nos résultats :

1° Polarisation directe du moût à 22-23 degrés sur le moût normal	— 37°8
2° Avec 10 p. 100 d'acétate neutre de plomb à 30 p. 100.	— 37°4
3° Avec 10 p. 100 de sous-acétate de plomb à 30° Baumé sur le moût neutralisé.	— 38°4
4° Avec 10 p. 100 d'acétate neutre.	— 37°4
5° Avec 10 p. 100 de sous-acétate	— 39°4

gauche, le lévulose contenu dans ce moût correspond à $-80^{\circ}8$ environ.

La différence peut donc être de $-3^{\circ}5$ environ.

Si l'on ajoute ce chiffre à $-37^{\circ}4$, on a $40^{\circ}9$ au lieu de $-42^{\circ}3$; la différence n'est plus aussi considérable et ne correspond qu'à de faibles écarts.

C'est un point à étudier, étant admis que l'acétate neutre de plomb, dans la liqueur saturée, ajouté en proportion suffisante, précipite toutes les substances pouvant avoir une action sur la lumière polarisée, notamment l'acide tartrique et les tartrates. Nous serions très heureux de voir nos collègues spécialistes s'occuper de cette question, afin de savoir si nos suppositions sont exactes.

Une autre observation à présenter est la suivante : Le sucre inverti, composé d'un mélange à proportions égales de dextrose et de lévulose, réduit la liqueur Fehling de telle sorte que 10 cc. = 0 gr. 05 de matière. Mais, séparément, 10 cc. de liqueur de Fehling correspondent à 0,052 de lévulose et à 0,048 de dextrose.

Par conséquent, dans les formules exactes qui permettent de calculer la proportion de lévulose et de dextrose d'après la rotation directe et le dosage total des réducteurs à un degré déterminé, on doit tenir compte de ces différences. Pratiquement et lorsque le rapport $\frac{\text{Dextrose}}{\text{Lévulose}}$ se rapproche de 1, le résultat est suffisamment exact. Mais, lorsqu'on atteint le rapport 0,60 ou 0,70, la différence devient sensible.

Enfin, dans l'établissement de ces formules spéciales, on devrait pouvoir calculer le lévulose ou le dextrose, l'observation étant faite à n'importe quel degré de température. Nous disons cela parce qu'il y a plusieurs formules qui permettent le calcul des deux réducteurs, mais ayant la polarisation à 15 degrés, ce qui n'est pas facile à obtenir dans bien des cas.

Pour terminer, nous nous permettons d'avertir nos collègues qui s'occupent de l'analyse de tous les produits alimentaires, tels que laits, confitures, sirops, chocolats, etc., d'éviter l'emploi du sous-acétate de plomb qui, selon nous, peut avoir des inconvénients sérieux, et de le remplacer par l'acétate neutre de plomb employé sur les solutions exactement neutralisées. Nous croyons que, dans tous les cas, la défécation sera suffisante et l'observation saccharimétrique facile. Au besoin, on peut augmenter l'intensité de l'éclairage du saccharimètre.

Dosage du sucre dans les urines.

PAR M. H. PELLET.

On a indiqué plusieurs réactifs pour la défécation des urines de diabétiques, en vue d'y doser le sucre par le saccharimètre. Parmi ceux-ci, on a cité le sous-acétate de plomb, mais quelques auteurs ont trouvé qu'après emploi de cette matière, on ne retrouvait pas les mêmes doses de sucre réducteur que par l'usage d'autres réactifs, tels que le nitrate acide de mercure. Après les nombreuses recherches que nous avons faites sur l'influence du sous-acétate de plomb sur plusieurs sucres réducteurs, nous croyons que ce réactif agit également sur le sucre de diabète, en en précipitant une partie suivant les conditions dans lesquelles on l'emploie, c'est-à-dire suivant la densité et la proportion p. 100. En outre, lorsque cet agent déféquant contient plus ou moins d'oxyde de plomb en dissolution, son action est variable suivant que l'urine est plus ou moins acide ou possède une réaction neutre ou alcaline. Dans une urine neutre ou rendue légèrement alcaline par l'ammoniaque, il peut y avoir tout ou partie du sucre de diabète précipité.

Nous croyons donc qu'il faudrait supprimer complètement l'usage du sous-acétate de plomb pour la défécation de tous les produits renfermant des sucres réducteurs, surtout quand ils se trouvent en présence de sels divers. En effet, le sous-acétate de plomb modifie notablement les pouvoirs rotatoires de plusieurs sucres réducteurs (lévulose, inuline, etc.) ; de plus, il en précipite plusieurs de leur dissolution : lévulose, inuline, dextrose, soit à l'état pur, soit en présence de sels divers. Quand il y a de l'alcool, cette précipitation est encore favorisée. De telle sorte que, dans certains liquides, le sous-acétate de plomb précipite une forte proportion de principes réducteurs, tout en modifiant parfois le pouvoir rotatoire de certains sucres restant en dissolution.

Si l'on veut faire réagir un sel de plomb, nous croyons qu'il est préférable, avant tout, de neutraliser la liqueur à examiner et d'y ajouter de l'*acétate neutre de plomb*, qui suffit amplement à la décoloration et n'a pas d'inconvénient.

Dans quelques circonstances, on fait encore usage du coefficient 2,22 pour passer des degrés du saccharimètre au sucre de diabète. Si l'on adopte le pouvoir rotatoire du dextrose + 79°3, le sucre étant de + 100°, le coefficient est seulement de 2.055. Dans l'agenda du chimiste, on trouve 2,06, ce qui est très voisin. D'autres chimistes ont donné 2.032 (Sidersky).

En ce qui concerne le dosage du sucre de diabète par la liqueur de Fehling, nous croyons qu'en général on adopte le chiffre de 10 cc. = 0 gr. 05 de sucre inverti, égal aussi à 0 gr. 05 de sucre de diabète.

Mais il est admis et reconnu que le dextrose n'agit pas sur les liqueurs cuivriques comme le sucre inverti et que, si 10 cc. de liqueur de Fehling = 0 gr. 05 de sucre inverti, ces 10 cc. correspondent sensiblement à 0 gr. 052 de lévulose et à 0 gr. 048 de dextrose.

On voit donc qu'en employant le coefficient 2,22 pour le saccharimètre et le titre ordinaire de la liqueur de Fehling pour le dextrose seul, comme pour le sucre inverti, on dose trop de sucre de diabète.

Si l'on prend le coefficient 2,03 ou 2,05 ou 2,06 et qu'on maintienne le titre de la liqueur de Fehling, on dose plus de sucre de diabète par la liqueur cuivrique que par le saccharimètre.

Mais, en adoptant le coefficient 2,05 ou 2,06 pour le saccharimètre et le titre exact de la liqueur de Fehling pour le dextrose, soit 0 gr. 048 par 10 cc., correspondant à 0 gr. 05 de sucre inverti, les résultats sont très rapprochés, si l'on a soin, d'autre part, d'éviter l'emploi du sous-acétate de plomb.

Le sous-acétate de plomb n'a pas toujours l'action que nous signalons sur le sucre de diabète; cela dépend de l'acidité de l'urine. Si l'urine est très acide et si le sous-acétate est peu chargé d'oxyde de plomb, le liquide filtré est encore acide et la dose de réactif paraît insuffisante. Dans ces conditions, le sous-acétate agit comme de l'acétate, puisque l'oxyde en dissolution s'est trouvé saturé par des acides.

On ne doit pas non plus employer du noir animal pour décolorer les urines. Il y a absorption de sucre réducteur. Avec une intensité lumineuse suffisante, on doit toujours pouvoir observer une urine décolorée soit par le nitrate acide de mercure, soit par l'acétate neutre de plomb, dans un tube de 200 et même de 400 millimètres.

Sur une anomalie des vins contenant en même temps du tannin et un sel de protoxyde de fer.

PAR M. J. BELLIER.

J'ai eu dernièrement à examiner qualitativement un vin blanc, de nuance jaune assez foncée, qui présentait des caractères singuliers, et qu'un examen superficiel aurait pu faire confondre avec un vin falsifié.

En le traitant par une solution légèrement ammoniacale contenant du chlorure de calcium, il virait au rouge violacé foncé. L'ammoniaque seule produisait le même effet; il en était de même avec le carbonate de soude à froid et à chaud, ainsi qu'avec le borax. Le perchlorure de fer très étendu y développait une belle couleur bleue pure, puis un précipité bleu. Le bichromate de potasse donnait une couleur rouge brunâtre.

Ces caractères se rapprochent assez de ceux du campêche. Cependant l'acétate d'alumine n'y produisait aucune coloration; il était impossible de produire une teinture sur bandes de coton mordancées au fer et à l'alumine, si ce n'est une légère teinte noire sur le fer en laissant les bandes à froid pendant 24 heures dans le vin neutralisé. L'éther n'enlevait aucune matière colorante virant au rouge violet par les alcalis. En agitant le vin avec du carbonate de chaux, il devenait peu à peu violet, puis un précipité noir se formait. L'albumine le précipitait abondamment et le liquide filtré ne produisait plus les réactions anormales signalées ci dessus.

Ces divers caractères l'éloignaient complètement des vins colorés au campêche.

Les anomalies observées ne se rapportant à aucune des substances qu'on recherche habituellement dans les vins, j'ai cherché à déterminer à quelle cause elles devaient être attribuées.

La saveur du vin, très mauvaise et d'une astringence particulière, m'ayant fait soupçonner la présence du fer, je dirigeai mes recherches dans ce sens. Le vin précipitait directement en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnait une belle coloration bleue avec le ferricyanure de potassium, rien avec le ferrocyanure; les cendres, enfin, étaient d'un jaune ocreux foncé.

Le vin contenait donc une quantité assez grande de sel de fer au minimum d'oxydation. Le précipité, abondant avec l'albumine, indiquait également beaucoup de tannin.

Comme le fer était le seul élément anormal rencontré, je lui ai attribué, ainsi qu'au tannin, les colorations obtenues avec les alcalis et le perchlorure de fer.

Pour vérifier cette supposition, j'ai ajouté à du vin blanc normal une petite quantité d'extrait de châtaignier et quelques clous. Le lendemain, le liquide ainsi obtenu présentait très exactement les caractères du vin suspect. A l'air, il s'est troublé à la longue et est devenu noir; mais, collé légèrement et filtré, il est devenu parfaitement limpide, incolore, et s'est conservé ensuite sans altération, bien que présentant encore à un haut

degré la propriété de rougir par les alcalis et de bleuir par le perchlorure de fer étendu.

Cette expérience démontre que le tannin et un sel de protoxyde de fer peuvent subsister ensemble dans un vin sans que le sel de fer s'oxyde et sans qu'il se forme du tannate noir de peroxyde de fer. Il est très probable que le vin examiné avait été renfermé dans un fût neuf en chêne ou en châtaignier et qu'un fragment de fer, clou ou autre, s'y sera trouvé accidentellement (on sait que les spiritueux devenant noirs dans ces conditions sont fréquents).

Cette particularité des vins contenant du tannin et du fer n'ayant pas été signalée à ma connaissance, j'ai pensé être utile à mes confrères en la faisant connaître, pour éviter qu'on ne soit amené parfois à prendre des conclusions trop hâtives et erronées. Si donc on se trouvait en présence des anomalies que je viens de signaler, il ne faudrait pas négliger de rechercher le fer par le sulfhydrate d'ammoniaque et le ferricyanure de potassium.

Les réactions des vins rouges sont de même sensiblement modifiées par un sel de fer au minimum ; au lieu de passer au vert par l'ammoniaque et le carbonate de soude, la matière colorante reste rouge violacé. La même chose se produira avec le borax à un degré moindre. Ces réactions, surtout celle du borax, étant employées couramment dans l'analyse des vins rouges, on ne doit donc compter sur leurs indications qu'en l'absence du fer.

Analyse rapide des bains d'alun et de sel servant pour le hongroyage des peaux.

PAR M. FERDINAND JEAN.

Le hongroyage des peaux de buffle, de bœuf ou de cheval produit le cuir blanc destiné à la sellerie et à la bourrellerie.

Dans cette fabrication, les peaux sont épilées à la chaux et au sulfure de sodium, passées au confit de crottes de chiens, puis encuvées dans l'*étouffe* qui est constituée par une solution d'alun d'ammoniaque cristallisé et de sel marin. Les peaux sont ensuite soumises à des foulonnages ou au travail dans un tonneau (turbulent) qui expulsent une partie de la coriine solubilisée par le sel marin ; l'alun agit, par ses propriétés acides, astringentes et antiseptiques, pour gonfler la peau et s'opposer à sa décomposition. Au sortir de l'*étouffe*, les peaux sont séchées, portées à l'étuve, puis passées au suif.

Comme il est important, pour surveiller cette fabrication, de pouvoir se rendre compte, au cours du travail, de la teneur de l'étoffe en alun et en sel marin, nous avons cherché une méthode d'analyse assez simple pour être à la portée des contre-maitres et permettant de déterminer rapidement la composition du bain d'alun et de sel.

La méthode à laquelle nous nous sommes arrêté consiste à filtrer le bain; on mesure 10 cc. du liquide clair, qu'on passe dans un verre à expérience, placé sur une feuille de papier blanc; on ajoute 20 cc. d'eau distillée et on colore le liquide avec quelques gouttes de teinture de tournesol sensible; puis, à l'aide d'une burette graduée, réglée avec une solution ammoniacale demi-normale, on verse la solution alcaline, jusqu'à ce que le mélange vire au bleu net, sans laisser de teinte rouge.

Le nombre de centimètres cubes de solution alcaline employée pour le titrage, multiplié par 8.333, donne la quantité d'alun d'ammoniaque cristallisé par litre de bain.

Pour déterminer la teneur du bain en chlorure de sodium, on passe dans le ballon jaugé à 100 cc. le liquide ayant servi pour le titrage de l'alun; on rince le verre avec de l'eau distillée, que l'on passe dans le ballon jaugé, et on complète avec de l'eau distillée le volume de 100 cc.

Sur 5 cc. de mélange, qu'on étend de 20 cc. d'eau, on titre le chlore au moyen de la solution normale du nitrate d'argent, en présence de quelques gouttes de solution de chromate de potasse. Le point final du titrage est indiqué par la coloration rougeâtre que prend le précipité blanc de chlorure d'argent; il suffit de multiplier par 11,68 le nombre de centimètres cubes de solution d'argent employée, pour connaître la teneur en chlorure de sodium par litre de bain.

Pour vérifier le degré d'exactitude de cette méthode, nous avons procédé au titrage d'une solution d'alun d'ammoniaque à 10 p. 100 de ce sel cristallisé, en opérant sur 5, 10, 15 et 20 cc. de cette solution, et en employant la soude normale et demi-normale, en présence de la phtaléine de phénol, et des solutions normales et demi-normales d'ammoniaque, avec le tournesol comme indicateur; nous avons obtenu les résultats suivants :

Solution	Soude normale	Soude $\frac{N}{2}$	Ammoniaque normale	Ammoniaque $\frac{N}{2}$
5 cc.	3,1	6,2	3	6
10 cc.	6,2	12,5	6	12
15 cc.	9,3	18,7	9	18
20 cc.	12,5	24,8	12	0

Le virage par l'ammoniaque et le tournesol étant plus net que celui par la soude et la phtaléine de phénol, nous avons donné la préférence au titrage par la solution ammoniacale demi-normale, qui a présenté des quantités exactement proportionnelles aux volumes de solution d'alun employée.

Sur les 0 gr. 264 d'acide sulfurique combiné à l'alumine, dans 1 gr. d'alun d'ammoniaque cristallisé, le titrage correspond à 0 gr. 240 d'acide sulfurique saturé ; on ne pourrait donc calculer la teneur en alun d'après la quantité d'acide sulfurique saturé, et il faut avoir recours à un facteur déterminé expérimentalement.

En opérant dans les conditions indiquées plus haut, ce facteur est 0,0833 ; c'est-à-dire que 1 cc. de solution ammoniacale demi-normale correspond à 0 gr. 0833 d'alun cristallisé.

Afin de vérifier si la présence du sel marin n'influence pas le titrage de l'alun, nous avons titré par ce procédé une solution contenant 10 p. 100 d'alun et 10 p. 100 de sel marin, et nous avons trouvé 99,96 d'alun par litre et 100,5 de chlorure de sodium.

Ce procédé, permettant de déterminer très rapidement la teneur en alun et en sel marin des bains employés pour le hongroyage des peaux, peut trouver son emploi dans la pratique industrielle.

Note sur une cause d'erreur dans l'analyse des urines albumineuses.

PAR MM. E. DEROIDE et OUI

Professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Lille

Lorsqu'on veut rechercher la présence de l'albumine dans l'urine, il est de toute nécessité que celle-ci soit claire, parfaitement transparente, puisque la plupart des réactions, sinon toutes, reposent sur la formation d'un précipité ou plus souvent d'un louche.

L'urine, simplement décantée du dépôt à peu près constant qui se forme au fond des fioles ou des verres où elle a été placée, est souvent assez transparente pour pouvoir être examinée directement au point de vue de l'albumine ; si, au contraire, elle est restée trouble (urate, pus), même après un repos de quelques heures, il faut alors la rendre limpide, et on y arrive facilement par une ou plusieurs filtrations sur un filtre en bon papier. Il est cependant des cas où la filtration ne suffit pas : c'est lorsque l'urine est en voie de fermentation ou qu'elle est envahie par des micro-organismes.

On a alors recours à la propriété qu'ont certains corps pulvéru-

jents, comme la craie, la magnésie calcinée, lorsqu'on les triture avec une telle urine, de former sur le filtre un feutrage qui retient toutes les matières en suspension dans l'urine et fournit un filtrat absolument limpide. On a aussi conseillé l'addition à l'urine de quelques gouttes d'une solution alcoolique de naphthaline à 5 p. 100.

Nous avons eu l'occasion, tout récemment, d'examiner une urine qui présentait ce phénomène de rester louche après filtration ; comme elle donnait ainsi les réactions assez nettes de l'albumine (par la chaleur et l'acide acétique, par l'acide nitrique, par le réactif d'Esbach), nous voulûmes nous mettre dans de meilleures conditions, et, pour obtenir un liquide tout à fait clair, nous nous servîmes de la magnésie. L'urine ainsi traitée et filtrée ne contenait plus trace d'albumine.

Il s'agissait pourtant d'une urine albumineuse, car, outre qu'on aurait pu déjà conclure à la présence de l'albumine par les réactions obtenues avec l'urine simplement filtrée, la même urine avait été plusieurs fois analysée auparavant, et elle le fut encore plusieurs fois depuis ; la filtration pure et simple fut suffisante dans tous les cas et, toujours, nous constatâmes les réactions de l'albumine.

Nous avons, d'ailleurs, remarqué que, si l'on n'ajoute qu'une très petite quantité de magnésie, ou quelques gouttes seulement de la solution alcoolique de naphthaline, l'urine filtrée, bien qu'appauvrie en albumine, en contient cependant encore. Il est donc vraisemblable que la magnésie retient une certaine quantité d'albumine, à l'état peut-être d'albuminate de magnésie insoluble. Il y a là, lorsque l'urine examinée est faiblement albumineuse, une cause d'erreur de laquelle il est bon d'être prévenu et que nous avons voulu signaler à l'attention de ceux qui se livrent journellement à ce genre de recherches.

Par conséquent, dans les cas où l'urine ne s'éclaircit pas par filtration sur papier, il faudra, de préférence, avoir recours à la filtration à travers une bougie de Chamberland. On trouve dans le commerce, sous le nom de *bougies de Kitasato*, des bougies d'un diamètre plus petit que celles qui sont employées au filtrage de l'eau, et qu'on adapte facilement sur un flacon à aspiration relié à une trompe à eau. Ce petit appareil complet de filtration n'est autre chose que le *filtre de Kitasato*, si souvent employé dans les laboratoires de bactériologie. On obtient de cette façon une urine absolument limpide, dépouillée de tout micro-organisme, et qui se prête très bien aux différentes réactions de l'albumine.

Réaction colorée permettant de caractériser l'acide tartrique et ses composés.

PAR M. J. WOLFF.

Cette réaction, d'une exécution simple et rapide, est tombée complètement dans l'oubli.

Nous croyons intéressant de la rappeler à la mémoire des chimistes, car, dans bien des cas, on peut rester perplexe quand il s'agit de déterminer avec certitude si l'on se trouve en présence d'un tartrate, d'un oxalate ou d'un citrate. La chose est d'autant plus délicate que l'on a moins de matière à sa disposition. Voici le procédé : Dans une petite capsule en porcelaine bien sèche, on chauffe, avec beaucoup de précaution, quelques centigrammes de résorcine en présence d'un peu d'acide sulfurique ; on cesse de chauffer dès que l'acide répand des vapeurs ; on projette alors dans le mélange une parcelle d'acide tartrique ou d'un tartrate. Il se manifeste une coloration lie de vin très intense. Si la coloration ne se produisait pas, il suffirait de chauffer légèrement le mélange pour la faire apparaître.

L'addition de très peu d'eau la fait disparaître.

Ni l'acide oxalique, ni les oxalates, ni l'acide citrique, ni les citrates ne donnent lieu, dans les mêmes conditions, à une réaction semblable.

Réaction colorée pour caractériser la benzidine et la tolidine.

PAR M. J. WOLFF.

Cette réaction, qui est extrêmement sensible, et qui permet de déceler des traces de l'une ou l'autre de ces bases, doit s'exécuter à froid et en présence de l'acide acétique. Voici comment on opère :

On introduit une petite quantité de matière au fond d'un tube à essai ordinaire, et on ajoute 1 cc. d'acide acétique cristallisable ; on agite jusqu'à dissolution complète du produit (celle-ci s'effectue rapidement à froid). On remplit d'eau les trois quarts du tube, puis on ajoute quelques gouttes d'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb. Il se développe instantanément une magnifique coloration bleue, qui persiste assez longtemps à froid, mais qui disparaît par la chaleur. La présence de l'acide acétique est nécessaire pour que la coloration se produise par le bioxyde de plomb. L'acide agit à la fois comme dissolvant de a base et du plomb. En effet, si l'on dissout l'une ou l'autre

de ces bases dans l'alcool concentré et si l'on ajoute une quantité d'eau insuffisante pour amener leur précipitation, l'addition du bioxyde de plomb ne donne lieu à aucune coloration; pour qu'elle se produise, il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide acétique.

La coloration qui se manifeste dans ces conditions est loin, il est vrai, d'avoir la même intensité que celle obtenue précédemment.

Si l'on ajoute à la solution de l'une ou l'autre de ces deux bases dans l'acide acétique étendu quelques gouttes de brome, il se manifeste, au début, une coloration bleue intense; puis, si l'on continue l'addition d'eau bromée, il se produit un abondant précipité bleu à reflets mordorés. La matière colorante obtenue ainsi est stable à la température ordinaire; elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

En présence des acides minéraux étendus, l'oxydation de ces bases par le bioxyde de plomb ou l'eau du brome ne donne lieu ni à la coloration bleue, ni au précipité bleu.

En présence des acides organiques étendus, tels que les acides citrique, tartrique, oxalique, le bioxyde de plomb donne également une coloration bleue, mais de moindre intensité.

L'ammoniaque fait disparaître la coloration, et l'acide acétique la fait reparaître.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche et séparation des traces de brome existant dans les chlorures. — M. H. BAUBIGNY (*Comptes Rendus* du 8 mai 1899, p. 1160, et du 15 mai, p. 1236). — Dans un précédent travail, en collaboration avec M. Rivals (1), l'auteur s'est occupé de la séparation du chlore et du brome quand ces deux éléments se rencontrent dans le mélange en quantité notable. Dans le présent travail, il a cherché à séparer les traces de brome existant dans les chlorures. Il opère de la manière suivante :

A la solution saline on ajoute du permanganate (10 p. 100 environ du poids du sel), puis HCl; on ferme aussitôt l'appareil; on agite un peu et l'on adapte le condensateur. On chauffe alors au bain-marie, et, quand ce dernier est à 50 degrés, on fait passer le courant d'air. Une fois la température de 98 à 100 degré

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

atteinte, il suffit de poursuivre la distillation pendant quinze à vingt minutes, pour que tout le brome et tout le chlore libre aient été entraînés. En chauffant, on accélère beaucoup la réaction, car, lors d'un essai fait à froid, l'air sortant de l'appareil sentait encore le chlore plus d'une heure après le commencement de l'opération, alors qu'en s'aidant de la chaleur, la durée de l'opération excède rarement quarante minutes.

Le phénomène est aisé à comprendre : le chlore se forme dans le sein du liquide par l'action de HCl sur le permanganate ; ce chlore déplace le brome, qui est entraîné par le courant d'air avec le chlore restant.

Afin de mettre en liberté le moins possible de chlore, il faut ajouter très peu d'HCl.

En opérant avec 10 gr. de chlorure de sodium et 3 à 4 milligr. de bromure de potassium, M. Baubigny a employé 1 gr. 2 de permanganate et une goutte seulement (1/20 de cc.) d'HCl. Le liquide alcalin obtenu dans le condenseur contient la totalité du brome du bromure employé, plus une petite quantité de chlore. On refait sur ce liquide une nouvelle distillation, qui permet, cette fois, de doser la quantité de brome suivant les indications données précédemment par MM. Baubigny et Rivals. En opérant de cette manière, M. Baubigny a pu séparer 1 milligr. de brome dans 50 et même 100 gr. de sel marin.

Dosage et séparation du chlore, du brome et de l'iode. — M. BOUGAULT (*Journ. de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1899, p. 18). — Pour séparer et doser ces trois halogènes, on recommande, en général, d'effectuer les trois opérations suivantes : 1^o précipitation par l'azotate d'argent et pesée du précipité mixte ; 2^o conversion en chlorure d'argent de la totalité du précipité et pesée du chlorure d'argent formé ; 3^o séparation de l'iode, soit par précipitation par le chlorure de palladium, soit par mise en liberté au moyen d'un oxydant et dissolution dans le sulfure de carbone,

L'auteur a pensé pouvoir remplacer avantageusement la seconde opération par la réduction par le zinc et SO^4H^2 du précipité mixte des sels haloïdes d'argent et la pesée de l'argent réduit.

Voici comment il procède :

Il faut, avant tout, s'assurer que la limaille de zinc employée est soluble en totalité dans SO^4H^2 dilué.

On pèse alors très exactement, dans un petit vase à précipité, une quantité du précipité argentique comprise entre 0 gr. 5 et 1 gr.. On verse dessus 50 cc. environ de SO^4H^2 , dilué au dixième. On prend ensuite un poids de limaille de zinc égal à peu près à celui du précipité argentique et on l'ajoute par petites portions de 0 gr. 15 à 0 gr. 20, en attendant, pour faire une nouvelle addition, que la portion précédemment ajoutée soit en grande partie

dissoute. En très peu de temps, tout le précipité argentique est réduit à l'état d'argent métallique. On attend que tout le zinc soit dissous, on filtre, on lave le précipité d'argent, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

L'auteur a appliqué ce procédé au dosage du chlore et de l'iode dans des corps contenant 40 à 50 p. 100 d'iode et 3 à 6 p. 100 de chlore, et les résultats ont été très satisfaisants.

Présence de l'iode dans les eaux minérales de Royat. — M. DUBOIN (*Comptes rendus* du 12 juin 1899, p. 1469).

— L'auteur, chargé d'étudier les eaux de Royat, s'est proposé de doser dans ces eaux l'iode dont la présence a été signalée par E. B. Gonod en 1856. L'année suivante, Lefort a reconnu l'existence de l'iode et du brome dans les quatre sources de Royat et de Chamalières en perfectionnant la méthode de Gonod par addition de 4 à 5 gr. de potasse caustique à l'eau avant de l'évaporer.

Opérant sur l'eau de la source Eugénie, l'auteur a évaporé 5 litres d'eau additionnée de potasse caustique jusqu'à réaction alcaline, ce qui a provoqué un abondant précipité blanc. Avec les eaux de Royat, très chargées en bases terreuses, cette addition est nécessaire, afin d'éviter la formation d'un iodure de calcium ou de magnésium facilement décomposable par l'acide carbonique de ces eaux. En appliquant ensuite le procédé de M. Gautier pour la recherche de l'iode dans l'eau de mer (1), l'auteur n'a pas trouvé d'iode dans ces conditions.

Une fusion du résidu de l'évaporation de 4 litres 50 d'eau avec de la potasse pure, au creuset de nickel, a donné 1/6 de milligr. d'iode, ce qui fait par litre 0 milligr. 04 d'iode à l'état organique.

Les matières organiques iodées de l'eau de mer sont azotées et paraissent riches en manganèse et en phosphore; or, le manganèse et le phosphore ont été caractérisés par Lefort dans les eaux de Royat, ainsi qu'une matière organique riche en chlorure de sodium. Gonod regardait l'iode des résidus ferrugineux comme combiné au fer et admettait une double combinaison avec la substance organique.

Les expériences de M. Gautier sur l'eau de mer et celles de l'auteur sur l'eau de Royat confirment l'existence de l'iode en combinaisons organiques solubles et insolubles, qui, après le bain, restent inhérentes à la peau, qui les absorbe ensuite partiellement. Le caractère organique de ces combinaisons explique pourquoi les eaux minérales perdent quelques-uns de leurs caractères lorsqu'on ne les utilise pas sur place. G. S.

Recherche préliminaire des métaux rares de divers groupes dans les eaux minérales. — M. GARRIGOU.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 230.

Comptes rendus du 26 juin 1899, p. 1587). — Outre les combinaisons des métaux alcalins et terreux, les analyses d'eaux minérales ne mentionnent que celles du fer, du manganèse, du cuivre, quelquefois de l'arsenic ; beaucoup de ces eaux contiennent cependant des métaux des groupes du cuivre et de l'étain.

L'auteur effectue de la façon suivante les essais préliminaires permettant de s'assurer de la présence de ces derniers métaux dans les eaux minérales.

On évapore à siccité, dans une capsule de porcelaine, 2 litres d'eau ; on introduit le résidu dans un tube à expérience, dans lequel on le dessèche complètement ; puis on le calcine. Les produits volatils se déposent sur les parois froides du tube ; on les sépare de la partie inférieure, et on les examine au microscope. On décèle dans ce sublimat les métaux et sels volatils. Le tube contenant le résidu calciné est placé dans une capsule de porcelaine et attaqué par HCl à l'ébullition. Après refroidissement, on sépare les fragments de verre, en décantant le liquide et le résidu insoluble dans une autre capsule de porcelaine. On évapore à sec et on ajoute à froid quelques gouttes d'HCl étendu, puis une solution d'hydrogène sulfuré.

S'il y a des métaux des groupes étain et cuivre, le liquide et le résidu noircissent. Si le liquide ne noircit pas, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque ; il noircit alors, s'il y a des métaux du groupe fer. S'il ne noircit pas, mais donne un trouble blanc, c'est qu'il contient des métaux du groupe aluminium, quelquefois des phosphates, borates, etc.

On applique ensuite à une nouvelle portion du dépôt primitif de l'évaporation, le procédé de l'examen des flammes, pour reconnaître la nature des métaux que l'on aura plus tard à rechercher spécialement.

Il est rare que le résidu de l'évaporation de 1 ou 2 litres d'eau ne noircisse pas dans ces conditions par addition d'hydrogène sulfuré. Ce noircissement a lieu surtout pour un grand nombre de sources sulfureuses, carbonatées et sulfatées des Pyrénées, ainsi que pour les sources bicarbonatées de l'Auvergne et les sources ferrugineuses en général.

Ces résultats semblent montrer qu'au point de vue de la recherche des métaux proprement dits, un très grand nombre d'analyses chimiques de sources minérales sont à refaire.

G. S.

Dosage du soufre et du sulfate de cuivre dans les préparations antiphylloxériques. — M. le D^r G. SCARLATA (*Moniteur scientifique*, juin 1899, p. 409). — Ce procédé est basé sur les deux faits suivants :

1^o Le soufre peut être déterminé par oxydation et titrage de SO₂ résultant ;

2° Le sulfate de cuivre peut être déterminé en dosant SO^4H^2 que, l'on met en liberté en décomposant ce sulfate de cuivre par l'hydrogène sulfuré.

On opère de la manière suivante :

1 gr. de matière est traité par de l'eau acidulée par AzO^3H . On filtre et on lave le résidu, qui servira au dosage du soufre. On place ce résidu dans un petit ballon à fond rond et à long col et on ajoute AzO^3H fumant. On chauffe jusqu'à oxydation complète, puis on transvase dans une capsule de porcelaine ; on évapore au bain-marie pour éliminer AzO^3H ; on reprend par l'eau et on titre SO^4H^2 au moyen d'une solution alcaline.

Pour doser le sulfate de cuivre, on chauffe 40 gr. de matière dans une capsule placée sur un carton d'amiante, jusqu'à élimination complète du soufre. On ajoute SO^4H^2 et on chauffe jusqu'à ce que les vapeurs blanches cessent de se dégager. On reprend par l'eau ; on traite la solution par l'hydrogène sulfuré ; on filtre le sulfure de cuivre, on le lave à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; on fait bouillir le liquide filtré pour chasser la totalité de l'hydrogène sulfuré et on titre SO^4H^2 par une liqueur alcaline.

L'auteur ajoute que, par cette méthode assez simple, qui se résume en deux dosages acidimétriques, il a obtenu des résultats exacts.

X. R.

Dosage de l'hydrogène phosphoré dans les mélanges gazeux. — M. RIBAN (*Comptes rendus* du 12 juin 1899, p. 4452). — Dans une communication récente (1), M. Joannis a montré que ce dosage pouvait s'effectuer en absorbant le gaz, soit par le chlorure cuivreux acide, soit par une solution de sulfate de cuivre, ce dernier ayant l'avantage de ne pas attaquer le mercure comme le fait le chlorure cuivreux. M. Riban, qui a institué le procédé au chlorure cuivreux acide, et qui en a prouvé toute la rigueur, le considère, au contraire, comme bien supérieur à celui au sulfate de cuivre. D'après lui, le mercure n'est nullement attaqué par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique tel qu'on doit l'employer en analyse, c'est-à-dire incolore. C'est, au contraire, le chlorure cuivreux altéré, bruni par l'air, transformé en chlorure intermédiaire, qui attaque légèrement le mercure avec retour à l'état cuivreux et formation de calomel. La solution incolore de chlorure cuivreux absorbe plus de cent fois son volume d'hydrogène phosphoré en restant limpide, incolore et sans trace de dépôt ou d'altération des surfaces mercurielles.

Si l'on fait usage comparativement des solutions de sulfate de cuivre, il se forme, en présence d'hydrogène phosphoré, un magma noir, floconneux, de phosphure de cuivre insoluble, qui empêche la séparation exacte du résidu gazeux.

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 4322.

C'est pourquoi l'auteur, après avoir établi l'existence de chlorures de cuproso-phosphoniums, a cru devoir établir, de leur formation au moyen du chlorure cuivreux acide, un procédé rapide et rigoureux de dosage de l'hydrogène phosphoré dans les mélanges gazeux.

G. S.

Dosage des albuminoïdes dans l'urine. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, de mai 1899). — M. Denigès a indiqué, pour le dosage de la caséine dans le lait, un procédé consistant à insolubiliser les albuminoïdes du lait à l'aide de l'iode mercurico-potassique en milieu acétique (1) et à déterminer volumétriquement le mercure insolubilisé en recourant à la méthode cyano-hydrargimétrique qu'il a fait connaître (2). De la proportion trouvée de ce métal, on déduit aisément la proportion de caséine à l'aide des données d'une courbe établie expérimentalement.

La même méthode peut être appliquée aux dosages des albuminoïdes urinaires ; mais le poids des matières albuminoïdes précipitées n'est pas proportionnel au poids du mercure entré en combinaison avec elles ; on peut, néanmoins, arriver à une certaine exactitude, lorsque l'urine sur laquelle on opère ne contient que de faibles doses d'albumine (15 à 16 centigr. dans la prise d'essai de 150 cc., soit de 1 gr. à 1 gr. 10 par litre).

On procède de la manière suivante : dans un matras jaugé de 200 cc., on mesure 20 cc. de solution d'iodure mercurico-potassique (13 gr. 55 de bichlorure de mercure, 36 gr. d'iodure de potassium et eau q. s. pour faire un litre) et 2 cc. d'acide acétique cristallisable ; on ajoute 150 cc. d'urine ; on complète 200 cc. avec de l'eau, et on filtre.

On met ensuite dans un verre, et dans l'ordre indiqué : 25 cc. d'une solution de cyanure de potassium ammoniacale titrée, équivalente à une solution argentique N/20 (qu'on prépare en mélangeant volumes égaux d'ammoniaque et d'une solution de cyanure de potassium équivalente, en milieu ammoniacal et en présence de l'iodure de potassium comme indicateur, à une liqueur de nitrate d'argent N/10) ; on ajoute ensuite 125 cc. du filtratum précédent ; on agite, et on filtre au bout d'une à deux minutes.

120 cc. de ce deuxième filtratum sont additionnés de solution de nitrate d'argent N/10, jusqu'à louche persistant ; le nombre n de divisions employées, exprimé en dixièmes de cc., diminué de la constante 48, donne en décigr. la proportion d'albumine par litre.

On obtient ainsi, en dix minutes à peine, des résultats identiques à ceux du dosage pondéral.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 85.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 407.

Il est bon d'observer que la constante 48 ne doit être employée que lorsqu'on est certain de la pureté du sublimé qui a servi à la préparation de la liqueur mercurico-potassique et de l'exactitude du titre de la solution cyanurée. Il sera donc toujours nécessaire de vérifier ce titre en mettant dans un vase cylindro-conique 10 cc. de cette solution d'iodure double, 20 cc. de la solution cyanurée et 100 cc. d'eau ; on ajoutera à ce mélange de l'azotate d'argent N/10 jusqu'à louche persistant ; le nombre de dixièmes de cc. de liqueur argentique employés représentera la constante qu'il faudra utiliser ; elle pourra être, sans grand inconvénient, un peu différente de 48 (46 ou 47, par exemple).

Si l'urine renferme plus de 1 gr. 10 d'albumine par litre, on la dilue de manière qu'elle ne contienne que cette quantité.

La méthode ci-dessus indiquée ne peut être utilisée dans les cas où la quantité d'albumine est égale ou inférieure à 20 centigr. par litre ; on peut alors recourir au procédé diaphanométrique.

Si l'urine ne renferme pas plus de 12 centigr. d'albumine par litre, on opère comme suit : on prend une urine albumineuse, dans laquelle on aura dosé l'albumine par pesée ; on mesure, dans plusieurs tubes de même calibre, des quantités de cette urine représentant 1, 2, 4, 8, 12 centigr. d'albumine, et on complète un volume de 10 cc. dans ces cinq tubes ; d'autre part, on prend 10 cc. de l'urine à examiner dans un sixième tube semblable ; on verse, dans chacun de ces six tubes, 2 cc. d'une solution de métaphosphate de soude à 5 pour 100 et 4 gouttes de SO^3H^2 ; on agite et on place les tubes pendant cinq minutes dans un bain-marie bouillant ; on retire les tubes, et, après les avoir essuyés, on compare l'opalescence qui s'est produite dans le tube contenant l'urine à analyser avec celle du liquide des autres tubes. Si cette opalescence est comprise entre 4 et 8 centigr. d'albumine, on conclura, suivant les cas, à 6 ou 7 centigr. d'albumine par litre ; on obtient ainsi des résultats à moins d'un centigr. près, approximation que sont impuissantes à donner les méthodes pondérales et volumétriques.

Si la quantité d'albumine est comprise entre 12 et 20 centigr. par litre, cette méthode diaphanométrique ne peut être employée, parce que, après avoir été chauffée, l'albumine forme des grumeaux dans le liquide, ce qui rend impossible la comparaison avec les tubes témoins ; il faut alors diluer l'urine, de manière qu'elle ne contienne pas plus de 12 centigr. par litre.

Qu'il s'agisse d'appliquer la méthode diaphanométrique ou le procédé de dosage décrit au début de cet article, il est bon de connaître approximativement la quantité d'albumine contenue dans l'urine à examiner.

On effectue cette détermination approximative au moyen du réactif de Tanret ; on prend un volume quelconque d'urine, qu'on additionne d'un dixième de son volume du réactif en ques-

tion ; on porte à l'ébullition ; s'il se forme un précipité grumeleux, c'est que l'urine renferme plus de 12 à 15 centigr. d'albumine par litre ; au dessous de ces doses, c'est un louche qui apparaît et non un coagulum floconneux. On n'a donc qu'à diluer l'urine, jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de coagulum floconneux, et, par le degré de dilution de l'urine, on connaît approximativement la quantité d'albumine contenue dans l'urine.

Si l'urine renferme de la sérine et de la globuline, on commence par déterminer le total des albuminoïdes, comme il a été dit précédemment ; on précipite ensuite la globuline par le sulfate de magnésie à saturation, et le précipité, recueilli sur un filtre, lavé avec une solution saturée de sulfate de magnésie, puis dissous dans l'eau, est dosé comme une urine albumineuse ; la différence des deux dosages donne la sérine.

En présence d'un alcaloïde ou de peptones, il faut aussi faire deux déterminations successives : la dernière, après élimination par la chaleur des albuminoïdes coagulables ; la différence des deux valeurs obtenues correspond à ces matières albuminoïdes.

Recherche de la saccharine dans la limonade gazeuse.

— M. BLAREZ (*Bulletin de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, de mars 1899). — Pour rechercher la saccharine dans la limonade gazeuse, M. Blarez prend, dans un ballon, 50 cc. de limonade, qu'il additionne de 2 à 3 gouttes d'une solution de carbonate de soude ; il fait bouillir jusqu'à consistance sirupeuse ; il additionne le résidu de quelques gouttes d'HCl, jusqu'à réaction acide ; il verse dans le ballon 20 cc. d'éther ; il bouche et il agite ; il décante dans une capsule de porcelaine l'éther, qui a dissous la saccharine ; il fait évaporer l'éther ; le résidu ainsi obtenu doit avoir une saveur sucrée, si la limonade contenait de la saccharine.

Il place ensuite dans la capsule une pastille de potasse caustique pure, avec 2 à 3 gouttes d'eau distillée, et il verse ensuite dans un petit creuset d'argent, qu'il chauffe pendant une dizaine de minutes, au bec Bunsen, en interposant une toile métallique entre le fond de la capsule et la flamme ; la température ainsi obtenue est suffisante pour décomposer la saccharine, sans détruire le salicylate de potasse formé ; après le départ de l'eau, si la limonade contenait de la saccharine, il se dégage de petites bulles gazeuses qui ne sont autre chose que de l'ammoniaque, qu'on peut caractériser avec le papier de curcuma, le réactif de Nessler ou l'hypobromite de soude.

M. Blarez laisse alors refroidir ; il remplit le creuset d'eau distillée aux trois quarts, et il verse HCl goutte à goutte jusqu'à réaction acide ; il verse le contenu du creuset dans un tube, et il ajoute un volume égal de benzène cristallisable ; il agite et laisse reposer ; il décante le benzène dans un autre tube, et il ajoute dans ce tube 2 à 3 gouttes d'une solution récente de perchlorure

de fer ; s'il y a de l'acide salicylique, l'eau qui gagne le fond est colorée en violet.

Dans le tube dans lequel M. Blarez a fait l'épuisement par le benzène et qui contient encore en dissolution le produit retiré du creuset, M. Blarez verse quelques gouttes de chlorure de baryum, pour rechercher la présence du sulfate.

Ces trois réactions (dégagement d'ammoniaque, formation d'acide salicylique et de sulfates) sont, avec la saveur sucrée du résidu de l'évaporation de l'épuisement par l'éther, caractéristiques de la saccharine.

Emploi de la centrifugation pour recueillir les précipités dans les dosages par pesées. — M. G. MEILLÈRE (*Bulletin de la Société chimique* du 20 mai 1899). — L'emploi de la centrifugation peut rendre de grands services en chimie analytique ; avec les appareils centrifugeurs, on peut séparer facilement les précipités les plus ténus et décanter la liqueur surnageant ; avec deux ou trois lavages ultérieurs, après décantation à la centrifugeuse, on peut assurer la purification du précipité ; la pesée se fait ensuite dans le tube même, après dessiccation à la température convenable.

Ce mode opératoire est très avantageux dans les cas où les précipités ont une tendance à traverser les filtres et dans ceux où il s'agit de séparer des précipités gélatineux.

Voici, d'ailleurs, les cas pour lesquels M. Meillère recommande la centrifugation :

1^o Séparation du fer et du manganèse (analyse des bauxites) ; le fer est dosé à l'état de phosphate en liqueur acétique.

2^o Précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate à froid, par conséquent sans entraînement d'acide molybdique ; pesée ou détermination volumétrique.

3^o Détermination rigoureuse du plâtrage des vins.

4^o Dosage des sulfates par la méthode volumétrique ; séparation rapide des précipités de sulfate et de chromate de baryte ; réduction par le sulfate ferroso-ammonique et titrage définitif au permanganate.

5^o Hydrologie : séparation de la chaux à l'état d'oxalate et évaluation volumétrique par le permanganate.

6^o Lavage et pesée des sulfures métalliques, des oxydes et phosphates de fer, de zinc, de manganèse, d'alumine, d'urane, des fluosilicates et autres précipités gélatineux.

7^o Dosage des sucres réducteurs par pesée de l'oxydure de cuivre ou par pesée du cuivre métallique provenant de la réduction de l'oxydure par l'hydrogène.

8^o Réduction du chloroplatinate de potasse par l'aluminium et pesée du platine.

9° Réduction des composés mercuriques par le chlorure d'étain et pesée du mercure.

10° Analyses cliniques ; urine, lait, liquides pathologiques :

(a) Séparation rapide de l'acide urique à l'état d'urate d'ammoniaque ou d'urate cuivreux ;

(b) Dosage des chlorures par le nitrate d'argent ;

(c) Séparation de l'albumine totale par l'acide trichloracétique ; séparation de la sérine seule dans le liquide privé de globuline par le sulfate d'ammoniaque ;

(d) Séparation rapide des sulfates dans les urines et dosage ultérieur du soufre sulfoconjugué ;

(e) Analyse du lait par le procédé Adam ; précipitation de la caséine dans le liquide hydroalcoolique par l'acide trichloracétique.

En résumé, la centrifugation présente les avantages suivants : 1° lavage avec le minimum de liquide ; 2° atténuation de l'action de l'oxygène ; 3° suppression de la calcination du filtre et des opérations ultérieures qu'elle entraîne ; 4° possibilité de séparer les précipités formés au sein de liqueurs filtrant mal ou attaquant le papier.

La méthode peut encore s'appliquer à l'isolement d'un précipité devant subir une calcination avant la pesée ; il faut alors laver par décantation et entraîner ensuite le précipité sur un filtre ou dans une capsule tarée, au moyen d'un liquide facile à séparer par évaporation.

Le sozoïodol, réactif des matières albuminoïdes de l'urine. — G. GUÉRIN (*Journal de pharm. et de chimie* du 15 juin 1899). — Le sozoïodol ou acide diiodoparaphénylsulfurique est un réactif très sensible des albuminoïdes urinaires.

Si l'on ajoute 10 à 15 gouttes de ce réactif à 8 ou 10 cc. d'urine, il se forme un précipité floconneux ou un simple trouble, suivant la quantité d'albumine.

Les urates alcalins et l'acide urique ne sont pas précipités par le sozoïodol.

Les albumoses, les peptones et la plupart des alcaloïdes sont précipités par le sozoïodol, mais les précipités qu'ils donnent disparaissent par la chaleur ; par contre, les nucléoalbumines ne donnent, à froid, qu'un léger trouble, mais complètement insolubilisé à chaud.

Le sozoïodol doit être conservé dans des flacons jaune-orangé, parce qu'il s'altère à la lumière.

Caractère permettant de distinguer le colibacille du bacille d'Eberth. — Le *Petit Moniteur de la pharmacie* signale, d'après le *Bulletin médical*, le moyen suivant, qui vient s'ajouter à ceux permettant de distinguer le colibacille du bacille d'Eberth.

Il est impossible de cultiver le bacille d'Eberth dans un bouillon peptonisé auquel on ajoute plus de 1 centig. d'acide arsénieux par litre de bouillon ; la culture est tout aussi impossible lorsque, partant de bacilles s'étant développés dans un bouillon arsénié à 1 centigr., onensemence une nouvelle culture plus riche en arsenic.

Lorsqu'on opère avec le colibacille, on voit prospérer les cultures dans des bouillons contenant 1 gr. 50 d'acide arsénieux par litre ; si l'on prend des bacilles développés dans un bouillon arsénié à 1 gr. 50 par litre, pour ensemen ser un autre bouillon plus riche en arsenic, on voit la culture prospérer ; cet entraînement se produit jusqu'à ce que le bouillon contienne 3 gr. d'acide arsénieux par litre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'or. — L. VANINO (*Pharm. Zeit.*, 1899, p. 275). — Pour le dosage de l'or dans le chlorure double d'or et de sodium, l'auteur recommande l'emploi du formol, en solution alcaline comme réducteur.

On ajoute à la solution d'or de la formaldéhyde du commerce, quelques gouttes de soude, et on chauffe pendant quelques minutes au bain-marie. Après refroidissement, on filtre, on sèche à 180 degrés, ou on calcine modérément. La présence de chlorures alcalins, qui gêne la réduction par l'acide oxalique, n'exerce aucune influence nuisible sur la formaldéhyde. Dans les cas de solutions extrêmement étendues, il peut arriver que le précipité soit si ténu qu'il traverse les filtres ; il suffit alors de faire digérer le précipité pendant quelque temps avec HCl étendu avant de le filtrer.

C. F.

Essai des tellurures d'or. — M. CH. H. FULTON (*School of Mines Quarterly*, 1899, N^o 4, t. XIX). — L'auteur donne les instructions suivantes pour le dosage de l'or dans les minerais tellurés, dont des dépôts extrêmement importants se trouvent aux Etats-Unis, en particulier à Cripple-Creek (Colorado), dans l'Arizona, dans la Californie, dans les territoires de Montana et d'Utah. On en rencontre aussi en Hongrie et en Australie.

D'après l'auteur, l'essai par fusion au creuset est de beaucoup le meilleur pour les tellurures d'or. Un grand excès de litharge est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Cette quantité varie avec la richesse du minerai.

La perte d'or dans les scories est beaucoup plus grande que pour

l'essai des autres minerais aurifères. La perte pendant la coupellation est négligeable.

L'essai par scorification ne vaut rien, soit par scorification directe du minerai, soit par rescorification des boutons.

La perte dans la scorie provenant de la scorification directe est très grande : environ 5 à 6 pour 100.

La perte dans un tellurure riche est plus grande que dans un minerai à bas-titre, mais la perte p. 100 décroît avec la richesse du minerai.

Pour l'essai par fusion au creuset, qui est le meilleur, le feu devra être modéré, et la durée de la fusion sera d'environ 40 à 50 minutes. On devra chercher à obtenir un bouton de 20 à 28 gr., que l'on pourra coupler directement. La coupellation se fera à température assez basse, de façon à avoir, pendant cette opération, des cristaux de litharge autour de la coupelle.

Cet essai pourra être suivi, pour plus d'exactitude, d'une autre fusion de la scorie et d'une coupellation du nouveau culot obtenu.

P. T.

Dosage électrolytique du zinc. — M. PÉTERMANN (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, janvier 1899, p. 16). — Dans toute analyse électrolytique, le corps décomposable soumis à l'opération se divise en deux parties : l'une se porte sur l'électrode positive ou anode et comprend les corps électro-négatifs, métalloïdes et groupements acides ; l'autre se dépose sur l'électrode négative ou cathode et comprend les éléments électro-positifs, les métaux. La différence des poids de la cathode, avant et après l'opération, donne le poids du métal déposé. Ce dépôt doit être complet, bien adhérent et se redissoudre facilement et entièrement après la pesée. Diverses formes d'électrodes ont été proposées pour arriver à ce résultat.

L'auteur donne un aperçu de la communication (1) du D^r Paweck au Congrès de chimie appliquée tenu à Vienne en 1898, au sujet d'une nouvelle méthode électrolytique pour le dosage du zinc, dans laquelle il se sert d'une forme d'électrode nouvelle.

Les premiers essais ont été faits avec des disques de zinc amalgamé de 6 centimètres de diamètre comme cathode, l'anode étant formée d'un disque perforé en platine ; l'électrolyte était une solution de sulfate de zinc d'une teneur déterminée. Le résultat obtenu était 22,40 p. 100 de zinc, au lieu de 22,68 p. 100, mais l'amalgame n'était pas toujours très blanc ni très adhérent.

En se servant de disques de cuivre amalgamé, l'essai donnait 22,20 p. 100 au lieu de 22,68 p. 100 de zinc.

Le D^r Paweck essaya alors une électrode en forme de réseau. On découpe, dans une toile en fils de laiton, des disques de

(1) D'après *Chem. Zeit.* du 10 août 1898, 22, p. 616.

6 centimètres de diamètre, dans lesquels on fait passer, par le milieu, un fil de laiton, pour pouvoir fixer ces disques pendant les opérations. La cathode ainsi obtenue est amalgamée en la plongeant dans un bain électrolytique de chlorure de mercure (0 gr. 6) et d'Az O³H (5 cc.) pour 200 cc. d'eau.

Une série d'essais a été faite avec un bain ayant la composition suivante : 25 cc. de solution de sulfate de zinc (22,68 p. 100 de Zn), 7 gr. de sel de Seignette, 5 gr. de soude caustique, et eau pour faire 200 cc..

Le résultat obtenu a été, avec un courant de 0,2 ampère, 22,60 p. 100, au lieu de 22,68 p. 100 de zinc.

Dans une seconde série d'essais, le résultat a été de 22,64 p. 100, au lieu de 22,68 p. 100 de zinc, avec un bain contenant : 75 cc. de solution de sulfate de zinc, 7 gr. de sel de Seignette, 7 gr. de soude caustique, et eau pour faire 200 cc..

Les dosages étaient terminés en 3 ou 4 heures, et le terme de l'opération décelé par d'hydrogène sulfuré et le ferrocyanure de potassium.

L'auteur a essayé la précipitation en solution acide, mais il n'a obtenu que 22,57 p. 100, au lieu de 22,68 p. 100 de zinc.

M. Pétermann s'est livré à quelques essais dans le but de vérifier cette méthode. Il préparait le sulfate de zinc en dissolvant, dans un peu de Az O³H, une quantité pesée de zinc pur et évaporant ensuite avec SO³H². Après dilution et addition d'un peu d'ammoniaque, le tartrate et la soude étaient ajoutés au sulfate de zinc et la solution complétée à 300 cc. avec de l'eau.

Chaque essai durait une nuit, avec un courant de 0,2 à 0,3 ampère ; la cathode était ensuite lavée à l'eau et à l'alcool, séchée et pesée. Le zinc déposé était d'un beau blanc et très adhérent ; on parvenait facilement à le dissoudre dans SO³H² dilué, et la cathode lavée à l'eau, puis à l'alcool, pouvait servir de nouveau à d'autres essais.

Les résultats les plus rapprochés ont été les suivants :

Zinc pesé (0,001 d'impuretés)	0,1998	0,1992	0,1990
Zinc déposé par électrolyse.	0,1970	0,1972	0,1972
Zinc non déposé.	0,0028	0,0020	0,0018

La solution, essayée par l'hydrogène sulfuré, donnait une faible réaction du zinc.

M. Pétermann ne veut pas conclure, au sujet de cette méthode, sur ce petit nombre d'essais, et se propose de les continuer, mais il dit que l'emploi de cette nouvelle électrode est très pratique, le dépôt obtenu bien blanc, très adhérent et se laissant facilement redissoudre.

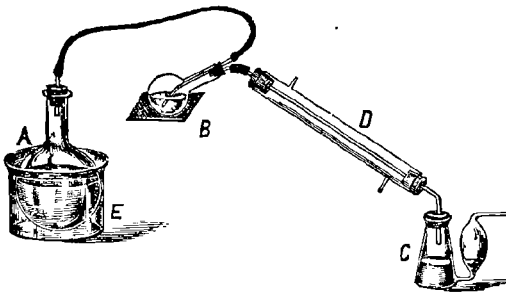
Dosage du soufre total dans les houilles. — MM. U. ANTONY et A. LUCCHESI (*Gaz. chim. ital.*, 1899, p. 181). — On

prend une partie de combustible réduit en poudre fine, qu'on triture avec un mélange de quatre parties de bioxyde de manganèse, une partie de permanganate de potasse et deux parties de carbonate de soude sec. La masse est introduite dans un creuset de platine, recouverte d'une couche du mélange oxydant et chauffée pendant une demi-heure, en élevant lentement la température au rouge. Après refroidissement, on verse la masse dans un verre contenant 40 à 50 cc. d'eau ; on acidule avec AzO^3H ; on chauffe ; on filtre et on dose le sulfate avec le chlorure de baryum. Le bioxyde de manganèse doit être exempt de sulfate, ce dont on doit s'assurer par une opération à blanc. A. D.

Nouvel indicateur pour l'alcalimétrie et l'acidimétrie. — M. E. RIEGLER. (*Zeits. des allg. öster. Apotheker Vereines*, 1899, p. 323). — On mélange une solution alcaline de gaiacol avec une solution de diazoparanitraniline, ce qui donne une matière colorante brune, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. 0 g. 20 de ce corps, dissous dans 100 cc. d'alcool, donnent un indicateur dont la limite de sensibilité est plus grande que celle de la phénolphthaléine.

1 ou 2 gouttes de solution colorent une solution légèrement alcaline en très beau rouge. La moindre trace d'acidité en excès décolore la solution, ou plutôt fait passer la coloration du rouge au jaune verdâtre. C. F.

Appareil pour le dosage de l'acide borique. — M. THOMAS S. GLADDING (*Chemische Repertorium*, 1898, p. 118). L'auteur emploie, pour le dosage de l'acide borique, l'appareil représenté par la figure ci-dessous, avec lequel il obtient d'excellents résultats.



Sa manière d'opérer est la suivante : 1 gr. de la substance dans laquelle on doit déterminer l'acide borique est mélangé dans le ballon B,

d'une contenance de 150 cc., avec de l'alcool méthylique à 95°, puis on ajoute à ce mélange 5 gr. d'acide phosphorique sirupeux à 85 p. 100 de PhO^3HO . Un second ballon A, d'une plus grande capacité, est ensuite rempli aux deux tiers avec de l'alcool méthylique à 95° ; on le place dans un bain d'eau E. Ce ballon est relié avec le ballon B, qui lui-même est en communication avec un réfrigérant D, communiquant avec un récipient de condensation

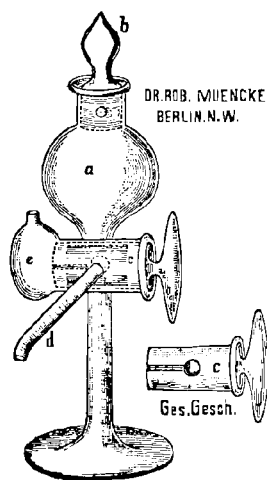
C. On chauffe le bain d'eau, et l'alcool méthylique, réduit en vapeur, arrive jusqu'au fond du ballon B et entraîne avec lui l'acide borique à l'état d'éther volatil. B est ensuite chauffé, jusqu'à ce que le volume du liquide qu'il contient soit réduit à 15 ou 20 cc.. La distillation doit être maintenue environ une demi-heure, et le produit distillé recueilli en C doit être d'environ 100 cc.. Un mélange de 40 cc. de glycérine avec 100 cc. est exactement neutralisé, en se servant de phénolphtaléine comme indicateur, et ce mélange est réuni au liquide contenu en C ; on titre ensuite avec une liqueur de soude normale ; du nombre de cc. obtenu on déduit la proportion d'acide borique.

On doit bien vérifier la neutralité des réactifs employés et déduire la seconde acidité, s'il en existait une, du résultat final. De plus, le récipient C doit être hermétiquement fermé, afin qu'il ne se produise aucune perte d'acide borique par volatilisation.

H. C.

Appareil pour mesurer la quantité de mercure à employer dans le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldhal. — M. R. MEYER (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 332).

Cet appareil a de très grands avantages sur ceux employés aux mêmes usages. Il est entièrement en verre ; il est très maniable et



permet d'obtenir toujours des gouttelettes de mercure à très peu de chose près égales. Le récipient a peut contenir environ 250 gr. de mercure. Pour mesurer la quantité de ce liquide nécessaire à un dosage d'azote, on place le bouchon b dans la position qui permet la rentrée de l'air à l'intérieur du récipient ; le robinet c, qui possède une petite cavité demi-sphérique en communication avec le récipient, est tourné d'environ 100° ; le mercure qui se trouve contenu dans la cavité précédemment indiquée se transvase par le tube d. Une petite rainure, parallèle à l'axe du robinet, a pour but de laisser échapper l'air contenu dans la cavité lorsqu'elle ne

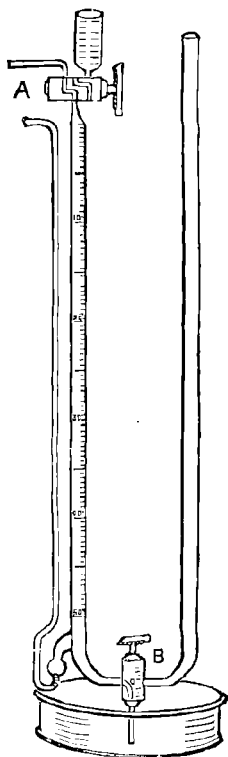
contient plus de mercure et permet ainsi son remplissage facile ; une petite quantité de mercure est entraînée également par cette rainure, mais elle vient se déverser dans un petit réservoir e.

La quantité de mercure est donc égale à chacune des prises, et celle qui provient du fait de la rainure est bien insignifiante car, après deux cents opérations, elle atteignait à peine 1 gr.

H. C.

Appareil pour le dosage de l'azote. — MM. JOWETT et CARR (*Chem. News*, 1898, p. 97). — Les auteurs ont été conduits, dans leurs travaux sur les alcaloïdes de l'aconit, à imaginer un dispositif permettant la mesure rapide et pratique de l'azote, dans les nombreuses analyses qu'ils ont faites sur ces composés.

L'appareil employé est représenté par la figure ci-contre, qui supprime toute description. Un robinet à pointe effilée et à trois voies réunit les deux branches de l'appareil; sa pointe plonge dans un large vase, et, lorsque le robinet est tourné dans un certain sens, il laisse écouler la solution de potasse placée à l'intérieur et qui est chassée par le courant gazeux.



Lorsque le dégagement est terminé, on opère la lecture du volume de l'azote; pour cela, le robinet est placé dans une position telle qu'il laisse libre la communication entre les deux branches, jusqu'au moment où le liquide intérieur est sur un même plan dans celles-ci.

Les avantages de ce nouvel appareil, qui supprime l'emploi d'un tube en caoutchouc, sont les suivants :

1^o L'azote, par son contact avec la solution de potasse, est rapidement purifié d'acide carbonique, et on peut mesurer de faibles volumes de ce gaz avec une très grande exactitude; il n'y a pas à craindre d'avoir aucune trace d'acide carbonique en liberté provenant de la combustion.

Les auteurs recommandent, pendant l'opération, de faire couler le long des parois de la branche graduée un mince filet de la solution de potasse, par l'intermédiaire du robinet A, celle-ci étant contenue dans l'entonnoir supérieur.

2^o Le dégagement gazeux, pouvant s'opérer sous pression réduite, est très régulier, et toute soufflure au tube à combustion est par cela même évitée.

3^o Le gaz recueilli dans l'appareil peut être facilement évacué au dehors pour en contrôler la pureté.

3^o Avant de commencer une combustion, il est de coutume de faire passer, dans tous les appareils en usage, un courant d'acide carbonique, pour en expulser l'air. Avec le dispositif précédent, rien n'est plus facile que de contrôler si cette dernière condition est remplie.

H. C.

Dosage de l'arsenic dans la glycérine. — M. A. C. LANGMUIR (*Jour. of Amer. chem. Soc.*, 1899, p. 133). — L'auteur recommande le procédé suivant, qui est une modification de celui de Polenske. On prend 15 à 20 gr. de glycérine, à laquelle on ajoute de l'eau chaude, de façon à faire environ 100 cc. ; cette solution est versée dans une grande capsule, qui contient au préalable un mélange de 200 cc. d' AzO^2H concentré et 12 cc. de SO^4H^2 . On couvre la capsule et on chauffe très légèrement, jusqu'au moment où une réaction commence à se produire ; à ce moment, on éteint le feu et on laisse la réaction se terminer seule ; après quoi on rallume le feu et on chauffe jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs de SO^4H^2 ; on maintient cette température jusqu'à expulsion complète d' AzO^2H . Si l'opération a été bien conduite, ce qui demande quatre ou cinq heures, la matière organique est complètement détruite ; si, au contraire, il reste une masse colorée en brun, il faut prolonger l'action pendant quelque temps encore, pour compléter l'oxydation du charbon non brûlé. Il n'y a aucune perte d'arsenic par ce procédé. On refroidit et on dilue à 50 cc. ; on place, dans le flacon générateur d'un appareil de Marsh, environ 40 gr. de zinc, grossièrement granulé. Ce flacon est muni d'un entonnoir à robinet d'une capacité de 75 à 100 cc.. Le gaz passe dans un flacon laveur contenant une solution de nitrate de plomb à 5 p. 100, destinée à retenir les quelques traces d'hydrogène sulfuré qui pourraient se dégager ; puis il est séché par son passage au travers d'un tube à chlorure de calcium. Le gaz traverse ensuite un tube en verre dur d'environ 45 centimètres de long et d'un diamètre intérieur de 10 à 12 millimètres, étiré à son extrémité de façon à former une pointe dont la section intérieure soit de 1 millimètre à 1 millimètre $\frac{1}{2}$. On le chauffe sur une assez grande surface avec 2 brûleurs Bunsen. Dans la partie étirée du tube, on place une petite bandelette de papier à filtrer, imbibée d'une solution de chlorure mercurique ; celle-ci sert à suivre la marche de l'opération en permettant de contrôler si tout l'arsenic est bien déposé dans le tube et s'il n'en échappe pas une partie à l'action de la chaleur. Après avoir réuni les différentes parties de l'appareil, on verse dans le flacon générateur 10 à 20 cc. de SO^4H^2 , puis la liqueur à essayer est placée dans l'entonnoir à robinet et celui-ci est ouvert de façon à ne laisser couler que goutte à goutte et à obtenir un dégagement gazeux se traduisant par deux bulles à la seconde, dans le flacon à nitrate de plomb.

Si le papier au chlorure mercurique prend, au bout de quelques instants, une légère teinte jaune, il faut ralentir l'écoulement de la solution ; si le dépôt miroitant d'arsenic paraît considérable, il faut ajouter une petite quantité de solution chlorhydrique de chlorure stanneux dans le flacon générateur. Dans tous les cas, vers la fin de l'opération, il est nécessaire d'y verser quelques cc. d'acide dilué, pour augmenter et prolonger le dégagé-

ment d'hydrogène, de façon à éliminer toute trace d'hydrogène arsénié qui pourrait rester dans le flacon.

La partie du tube contenant le miroir d'arsenic est séparée par un trait de lime et pesée sur une bonne balance donnant le 1/10 de milligr. Puis, on lave le tube avec AzO^3H dilué et chaud, pour enlever l'arsenic ; on le sèche, puis on le repèse ; la différence de poids donne l'arsenic.

H. C.

Préparation d'un papier de tournesol sensible. — M. W. WOBBE. (*Apotheker Zeit.*, 1899, p. 126). — Il est souvent difficile de se procurer du papier de tournesol suffisamment sensible pour les besoins de l'analyse. Après divers essais, Wobbe recommande le procédé suivant :

On pulvérise 100 gr. de tournesol, et on extrait avec 1 litre d'alcool à 95° bouillant. Cette quantité d'alcool est divisée en trois parts ; on extrait, d'abord, avec 500 cc., puis à nouveau avec 250 cc., et enfin, avec les 250 cc. restant ; chaque extraction demande une demi-heure ; on opère dans un récipient sur lequel est adapté un réfrigérant à reflux. On met de côté l'extrait alcoolique, et on reprend le résidu par 1 litre d'eau distillée. On fait macérer pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment ; on filtre et on divise le liquide en deux parties égales ; l'une, pour le papier rouge, est traitée par un acide étendu ; le meilleur à employer est l'acide phosphorique ; l'autre portion est divisée encore en deux portions égales, dont la première est traitée par l'acide phosphorique étendu, jusqu'à rouge commençant, puis mélangée avec la seconde portion, qui ramène la teinte bleue ; on se sert du liquide ainsi obtenu pour le papier bleu.

Le meilleur papier à employer est le fin papier filtre suédois, qui doit être auparavant lavé à l'eau distillée, jusqu'à neutralité parfaite, puis séché.

En accordant tous les soins à cette préparation, l'auteur a pu obtenir les sensibilités suivantes :

1^o Papier rouge de fin papier suédois : AzH^3 au 1/1000,000 — NaOH au 1/60,000. (Réaction très visible).

2^o Papier rouge de papier ordinaire : AzH^3 au 1/75,000 — NaOH au 1/45,000. (Réaction assez visible).

3^o Papier bleu de fin papier suédois : HCl au 1/100,000 — SO^3H^2 au 1/80,000. (Réaction immédiate et très visible pour HCl. SO^3H^2 n'agit qu'au bout de quelques temps).

4^o Papier bleu ordinaire : HCl au 1/90,000, — SO^3H^2 au 1/50,000. (En solution plus étendue, $S O^4 H^2$ ne donne plus aucune espèce de réaction).

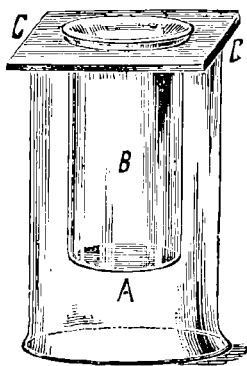
C. F.

Appareil pour la détermination du point de fusion de la paraffine. — M. RICHARD KISSLING (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 210). — Dans le commerce, le point de fusion est le facteur le plus important pour déterminer la valeur de la paraf-

fine ; les autres caractères (couleur, odeur, transparence, etc.) ont une moins grande importance.

Le procédé employé couramment en Allemagne, pour la détermination du point de fusion, est le suivant : une petite coupe en verre de 7 centimètres de hauteur et de 4 centimètres de diamètre est remplie d'eau et chauffée à 70 degrés environ ; on projette alors à la surface de l'eau un petit fragment de la paraffine à essayer ; ce dernier doit être choisi de grosseur telle qu'une fois fondu, il forme un œil de 6 millimètres de diamètre environ.

Aussitôt que le morceau de paraffine est liquéfié, on plonge dans l'eau un thermomètre d'une forme déterminée, à une profondeur telle que le réservoir à mercure soit complètement immergé. Au moment où la gouttelette de paraffine fondue se recouvre d'une légère pellicule due à un commencement de solidification, on note la température indiquée sur l'échelle du thermomètre ; celle-ci correspond au point de fusion cherché.



Ce procédé, quoique simple, exige cependant quelques précautions pour obtenir des résultats exacts. La coupe doit être entourée de plaques en verre, pour éviter les courants d'air ; il faut éviter aussi le contact de l'haleine de l'opérateur avec la gouttelette fondue ; l'eau ne doit pas être portée à une température supérieure à celle indiquée précédemment, car plus celle-ci est élevée

au-dessus de la température de fusion de la paraffine, plus le point de fusion se trouve également élevé. La hauteur de la surface de l'eau dans la coupe exerce aussi une influence assez sensible ; si celle-ci est presque pleine, le refroidissement se fait plus vite que lorsqu'elle se trouve à la moitié de la hauteur, par exemple. La température de l'enceinte où s'opère l'expérience doit être à peu près de 17 degrés.

On recommande, pour se mettre à l'abri de tous ces inconvénients, de placer la coupe avec l'échantillon de paraffine dans une boîte vitrée à porte ; le thermomètre plonge dans l'eau en traversant le couvercle de celle-ci, dans lequel il est fixé au moyen d'un bouchon en liège. Du reste, malgré tous les soins que l'on prend, on obtient toujours, avec cette méthode, des résultats plus élevés que ceux obtenus avec les tubes capillaires, la plupart du temps employés dans les laboratoires.

La méthode employée en Angleterre, supérieure à celle indiquée précédemment, et encore fort peu en usage, est la suivante :

Dans le fond d'un petit ballon en verre de 150 cc. de capacité, on place autant de paraffine qu'il en faut pour qu'une fois fondue,

on puisse y plonger le récipient d'un thermomètre à mercure. Ce thermomètre est fixé sur le ballon au moyen d'un bouchon et d'une façon telle que l'on puisse l'élever ou l'abaisser à volonté. On chauffe avec précaution, pour opérer la fusion de la paraffine, puis on y plonge le thermomètre. Après que celui-ci s'est échauffé, on le remonte de façon que son récipient soit au-dessus de la surface liquide. Le ballon est placé dans une position telle que la lumière du jour forme un miroitement sur le réservoir à mercure. Tant que la paraffine reste liquide, ce miroitement est très appréciable, mais aussitôt que la solidification commence, il disparaît; ce point est très facile à observer. A ce moment, la température indiquée par le thermomètre est notée; elle correspond au point de fusion cherché.

Ce qui précède laisse reconnaître que la méthode employée en Allemagne, pour la détermination du point de fusion de la paraffine, n'est pas sans critique, quoiqu'on ne doive pas nier qu'avec une grande habitude et beaucoup de soin, on arrive à atténuer sensiblement les diverses causes d'erreur. Néanmoins, l'auteur croit intéressant d'indiquer une méthode imaginée par lui et qui est rendue facile au moyen de l'appareil représenté par la figure ci-contre. A est un cylindre en verre de 12 centimètres de hauteur sur 8 centimètres de diamètre; CD est une planchette en bois ou en carton, qui possède une ouverture centrale à travers laquelle peut passer un vase B de 5 centimètres de diamètre environ sur 8 de hauteur. Ce vase est retenu sur la planchette par son bord supérieur. On place dans celui-ci 50 gr. de paraffine et on fond au bain-marie dont la température ne doit pas être supérieure de plus de 40 degrés à celle qui est nécessaire pour la fusion de la paraffine; on place ensuite le vase dans le dispositif décrit plus haut. Au moyen d'un thermomètre à réservoir aussi petit que possible, et dont l'échelle va de 20 à 80 degrés, on agite le liquide fondu, jusqu'à ce qu'il se montre dans le fond du vase un peu de paraffine solidifiée; ce point est atteint lorsque, au bout de quelques secondes, on peut tracer des lignes avec le thermomètre sur la mince pellicule qui s'est formée; de plus, la surface du liquide se recouvre presque en même temps d'une pellicule, et la masse de celui-ci se remplit de flocons. On peut recommencer l'essai autant de fois qu'on le désire, en prenant soin simplement de fermer le vase pendant la fusion et jusqu'à ce que l'on commence à agiter. Pour reconnaître plus sûrement le début de la solidification, le fond du vase doit être observé par les côtés, c'est-à-dire à travers les deux parois de verre. La durée d'un essai est d'environ 10 à 12 minutes.

Les chiffres obtenus par ce procédé sont d'environ 0 degré 5 à 0 degré 8 plus bas que ceux obtenus par la première méthode. On peut l'appliquer également à la détermination des points de

fusion de toutes sortes de paraffine, de cérésine, de stéarine, etc., et même des graisses, des suifs, etc..

H. C.

Séparation et dosage de la vanilline et de la coumarine. — MM. W. HESS et A. PRESCOTT (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, 1899, p. 256). — La séparation de ces deux composés est basée sur le fait suivant : la vanilline se combine facilement avec l'ammoniaque pour donner un composé peu soluble dans l'éther, mais soluble dans l'eau, et, quand on agite avec l'eau cette solution éthérée, la vanilline passe dans l'eau. Dans les mêmes conditions, la coumarine reste dans la solution éthérée.

La substance dans laquelle on veut doser la vanilline et la coumarine est évaporée vers 80 degrés ; on ajoute de l'eau de temps en temps, pour conserver au liquide son volume initial, et, lorsque l'alcool est complètement éliminé, on additionne la solution aqueuse d'une liqueur d'acétate de plomb, versée goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On agite pour aider la précipitation. On filtre, de préférence sur un entonnoir garni d'amiante, et le précipité est lavé avec quelques cc. d'eau chaude. Le filtrat refroidi est agité à trois ou quatre reprises avec de l'éther dans un entonnoir à séparation. On emploie chaque fois 20 à 50 cc. de ce liquide. La solution éthérée est introduite dans un second entonnoir séparateur et traitée avec 2 cc. d'une solution d'ammoniaque (une partie d'ammoniaque et 2 parties d'eau distillée), et on répète ce traitement jusqu'à ce que la solution ammoniacale ne se colore plus en jaune. La coumarine se trouve alors en solution dans l'éther, et la vanilline dans la partie aqueuse.

Dosage de la coumarine. — L'éther est évaporé dans le vide, et le résidu est séché dans une étuve vers 45 degrés, pour enlever toute trace d'eau ; on le traite ensuite par quelques cc. d'éther de pétrole (bouillant entre 30 et 40 degrés). Le traitement avec ce liquide est continué jusqu'à ce qu'une petite portion ne donne plus de résidu lorsqu'on l'évapore sur un verre de montre. La solution est évaporée dans le vide, et le résidu obtenu est séché à 45 degrés et pesé. Il est constitué par de la coumarine très pure et cristallisée, fondant exactement à 67 degrés.

Dosage de la vanilline. — La solution ammoniacale obtenue ci-dessus est rendue légèrement acide avec une solution d'HCl à 10 p. 100 ; on la traite par l'éther à plusieurs reprises ; les solutions éthérées, réunies, sont évaporées dans le vide et le résidu est séché au bain-d'air à 55 degrés environ. On le traite ensuite à plusieurs reprises avec de l'éther de pétrole bouillant. Ce dissolvant est évaporé, et on sèche la vanilline obtenue vers 55 degrés et on pèse. On obtient ainsi un produit très pur et cristallisé, fondant vers 80-81 degrés.

Cette méthode de séparation est très rapide et très pratique et plus avantageuse que la méthode au bisulfite de soude.

H. C.

Détermination qualitative et quantitative des éléments de la bile dans l'urine. — M. A. JOLLES (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1899, p. 129). — Agiter énergiquement, dans une éprouvette, 10 cc. d'urine avec 1 cc. de chloroforme et 4 à 5 cc. de solution de chlorure de baryum au 1/10. Après quelques minutes de repos, décantier le liquide surnageant et traiter le résidu par 2 à 3 cc. de solution de Hubl N/100 et 1 cc. d'HCl concentré ; agiter fortement. La présence des pigments biliaires est indiquée par une coloration de la masse totale en vert ou vert bleu. Si la quantité de bile est très faible, le précipité seul est coloré.

Cette réaction permet de déceler 2/10 de milligr. de bilirubine dans 100 cc. d'urine.

La solution N/100 de Hubl se prépare en mélangeant, au moment du besoin, parties égales des deux solutions suivantes : iode, 0 gr. 13 dans 100 cc. d'alcool à 95° ; sublimé corrosif, 0 gr. 16 dans 100 cc. d'alcool à 95°.

L'essai quantitatif se fait par le même procédé, en opérant des lavages méthodiques et titrant l'iode par l'hyposulfite de soude.

A. D.

Séparation de l'acide acétique d'avec l'acide isovalérique. — M. ALFRED CHAPMANN (*The Analyst*, 1899, p. 114). — Cette méthode de séparation est basée sur la différence de solubilité des acétate et valérate de soude dans l'acétone.

Dans ce dissolvant, l'acétate de soude est complètement insoluble, tandis que le valérate de la même base y est, au contraire très soluble. Les acétate et valérate de potasse ont les mêmes propriétés que les sels correspondants de sodium.

On peut employer l'acétone commerciale, après lui avoir fait subir un traitement au chlorure de calcium et une distillation, de façon à recueillir un liquide bouillant à 56 degrés.

La meilleure façon d'opérer est la suivante : le mélange des deux sels est traité dans un récipient quelconque par l'acétone et on filtre sur un entonnoir garni d'amiante, lequel doit être entouré d'une cloche renversée contenant de l'eau chaude, de façon à maintenir le liquide dissolvant à sa température d'ébullition, ce qui donne le maximum de solubilité. On continue l'extraction jusqu'à ce qu'un peu du liquide filtré ne donne plus ou presque plus de résidu. La partie insoluble restant dans l'entonnoir, constituée par l'acétate, est redissoute dans l'eau ou évaporée à sec en présence de SO_4H_2 , et on pèse le sulfate, que l'on transforme par le calcul en acétate.

Le liquide filtré contient le sel de l'acide isovalérique ; on distille l'acétone à basse température ; on transvase dans une capsule de platine ; on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 ; on évapore à sec et on pèse.

Dans le cas où l'on n'a pas à faire la séparation des deux acides, il suffit de prendre un poids déterminé du mélange et de le neutraliser exactement par une solution de soude ; la solution ainsi obtenue doit être évaporée à sec dans un récipient muni d'un réfrigérant et distillée à une très basse pression, pour éviter une perte en acide isovalérique qui se produirait si l'évaporation avait lieu au contact de l'air. Le résidu sec doit être porté pendant quelques instants au bain-marie à 100 degrés, pour obtenir une dessiccation complète, puis traité comme il a été indiqué précédemment.

H. C.

Nouvel essai de la cocaïne. — M. G. L. SCHOEFFER. (*American Journal of pharmacy*, 1899, p 222). — Dissoudre 5 centigr. de chlorhydrate de cocaïne dans 20 cc. d'eau distillée ; ajouter 5 cc. d'acide chromique à 3 p. 100, puis 5 cc. d'HCl à 10 p. 100. A la température de 15 degrés, la solution reste limpide, si la cocaïne est pure. Les bases étrangères donnent une solution qui se trouble plus ou moins rapidement.

A. D.

Réaction très sensible de la caféine. — M. A. ARCHETTI. (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1899, p. 340). — Une solution de ferricyanure de potassium, chauffée à l'ébullition avec la moitié de son volume d' AzO^3H , puis étendue d'eau, donne, avec la caféine, et peut-être avec l'acide urique de l'urine, un précipité de bleu de Prusse. Réaction qualitative et même quantitative (?)

A. D.

Dosage de la cantharidine. — M. GEHE (*Pharmac. Centralhalle*, 1899, p. 230). — On fait macérer, pendant vingt-quatre heures, 25 gr. de mouches d'Espagne, finement pulvérisées, avec 100 gr. de chloroforme et 2 cc. d'HCl., en agitant fréquemment ; on filtre sur un filtre couvert.

On prélève 62 cc. du filtratum, qu'on fait évaporer ; puis on reprend le résidu par 5 cc. d'éther de pétrole, et on filtre sur un petit filtre taré en lavant deux fois avec 10 cc. d'éther de pétrole ; on sèche le filtre à 60 degrés ; si les mouches sont de bonne qualité, le poids de la cantharidine ainsi obtenue ne doit pas être inférieur à 0 gr. 12, ce qui correspond à 0 gr. 80 pour 100.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Les matières colorantes azoïques, par G.-F. JAUBERT ; 1 vol. de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs à Paris). Prix : 2 fr. 50. — Cet Aide-Mémoire, qui fait suite au volume publié récemment par l'auteur sur *l'Industrie du goudron de houille*, est destiné à donner une idée exacte de l'importance des matières colorantes azoïques. Il est divisé en colorants aminoazoïques, colorants oxyazoïques, colorants azoïques teignant sur mordants, colorants polyazoïques, colorants substantifs (colorants azoïques dérivant des paradiamines) et colorants azoïques dérivant de bases diverses.

L'auteur a employé comme mode de représentation le système de tableaux inauguré il y a quelques années en Allemagne par Julius, Schultz et Julius, et Hehne, puis en Angleterre par Green.

Cette monographie très complète des matières colorantes azoïques est précédée par deux courts chapitres sur les colorants nitrés et sur les colorants azoxyques.

Cet Aide-Mémoire trouve ainsi sa place marquée dans toutes les bibliothèques des laboratoires, aussi bien ceux des savants que ceux des industriels.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Association internationale des chimistes s'occupant des cuirs et peaux. — La réunion annuelle de *L'Association internationale des Chimistes s'occupant des cuirs et peaux* aura lieu, cette année, du 28 août au 1^{er} septembre, dans le Laboratoire des Industries du cuir, à Copenhague.

Voici les questions qui seront traitées dans cette réunion :

1^o Proposition concernant la méthode dite à la poudre de peau, par M. le Professeur Procter.

2^o Analyse des jus ; détermination des acides et du tannin dans les jus de tannerie, par M. le Professeur Procter.

3^o Extraction des matières tannantes, par MM. Boegh et Docteur Parker.

4^o Analyse des huiles et des graisses ; forme du rapport et méthodes d'appréciation.

5^o Moyens à employer pour évaluer la nature et la composition des extraits tanniques, par le Docteur Parker.

6^o Détermination des acides minéraux dans le cuir, en présence des sulfates et des chlorures, par MM. Hugler et Docteur Parker.

7^o Recherches récentes et importantes.

D'autres sujets pourront être l'objet de discussions, si le Président et le Secrétaire sont avisés vingt-quatre heures à l'avance.

Le Secrétaire de l'Association internationale pour la France.

FERDINAND JEAN,
47, faubourg St-Denis, Paris.

Distinction honorifique. — Nous sommes heureux d'annoncer que M. Rocques, qui s'acquitte avec autant de dévouement que de

compétence de ses fonctions de secrétaire de la rédaction de ce Recueil, et qui est en même temps membre du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, vient d'être nommé *Chevalier du Mérite agricole* à l'occasion du 14 juillet, comme auteur de nombreux travaux relatifs à l'étude chimique des substances végétales et animales utilisées dans l'alimentation.

Les collaborateurs et les lecteurs des *Annales* s'associeront certainement aux félicitations que lui adresse le directeur.

C. C.

Un autre membre du Syndicat des chimistes, M. Pellet, vient de recevoir du Khédive d'Égypte le grade de quatrième classe de l'Osmanieh (rosette). Nous lui adressons nos cordiales félicitations.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 3 au 21 mars 1899 (1).

- 286.524. — 4 mars 1899. — **Pauly** — Procédé de production de dérivés alcoylés de l'imino-triacétonamine et de produits de réduction qui en dérivent.
- 286.535. — 4 mars 1899. — **Société Chemische fabriken vorm Weiler-ter-Meer.** — Production d'une nouvelle combinaison de l'hexaméthylènetétramine.
- 286.684. — 10 mars 1899. — **Société Farbenfabriken vorm Friedr Bayer et Cie.** — Préparations de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et des matières colorantes qui en dérivent.
- 286.701. — 10 mars 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé de fabrication de l'acide monoacétyl-diamido-phénylamine sulfonique et de ses homologues.
- 286.819. — 14 mars 1899. — **Teichmann.** — Procédé pour fabriquer l'ammoniaque au moyen de gaz et de vapeurs.
- 286.828. — 15 mars 1899. — **Dziuk.** — Procédé de fabrication des cyanures.
- 286.960. — 18 mars 1899. — **Sarcia.** — Perfectionnements à la fabrication industrielle des cyanures.
- 287.063. — 21 mars 1899. — **Krauth.** — Procédé pour la production de la dihydroinone et de ses homologues.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

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.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouveau procédé de dosage rapide de l'amidon

Par M. D. CRISPO

Directeur du Laboratoire d'analyses de l'État à Anvers.

La méthode qui repose sur la transformation de l'amidon en glucose est longue et délicate, et l'on n'est pas encore définitivement fixé sur le rapport qui existe entre le cuivre pesé et les différentes formes de glucose qu'il représente. En outre, dans la majorité des cas, l'approximation qu'on demande ne justifie pas un long travail.

Les méthodes fondées sur la polarisation des solutions d'amidon sont plus pratiques et rapides et rendent les plus sérieux services à l'industrie. Elles sont cependant peu usitées à cause des inconvénients qu'elles présentent :

La méthode Baudry, basée sur la réaction de Bungener et L. Fries, donne une solution d'amidon faible et instable ; l'acide salicylique et l'amidon dissous se précipitent facilement avec les matières non dissoutes ou avec les précipités provoqués en vue de la clarification du liquide ; les solutions s'affaiblissent par les filtrations répétées ou par l'action du noir. Ces inconvénients sont plus accentués dans la méthode de A. Leclerc, basée sur l'action dissolvante du chlorure de zinc.

J'ai eu l'idée d'utiliser la polarisation des dissolutions alcalines d'amidon.

La potasse dissout complètement l'amidon, et la solution est stable. Elle peut être impunément abandonnée longtemps au repos, filtrée et refiltrée, et le noir de sang ne l'affaiblit pas plus que les solutions de sucre ; les solutions légèrement louches se polarisent encore parfaitement au tube de 20 centimètres. La moyenne de mes essais fixe le poids normal à 40 gr. 1732 pour les saccharimètres allemands.

Mode opératoire. — On pèse 3 gr. 391 de fécule ; on la délaye avec un peu d'eau dans un mortier et on la transvase dans un ballon jaugé de 200 cc.. On ajoute, en agitant, 50 cc. de potasse à 6 p. 100 ; on remplit d'eau aux trois quarts du volume et l'on chauffe une heure au bain-marie bouillant, en agitant souvent. Après refroidissement, on parfait le volume, on filtre et refiltre sur un filtre à plis ordinaire, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un liquide suffisamment clair pour la polarisation ; un léger touche ne la gêne pas. Le résultat de l'examen polarimétrique, au tube

de 20 centimètres, multiplié par 6, donne l'amidon anhydre pour 100. En opérant ainsi avec des féculs du commerce, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Fécule pure			Amidon de maïs	Amidon de riz
Amidon par polarisation..	81,3	80,7	81,9	85,45	85,05
Cendres	0,3	0,3	0,3	0,34	0,75
Matières albuminoïdes....	0,2	0,2	0,2	0,38	0,50
Eau.....	17,9	17,9	17,9	14,42	14,56
	99,7	99,1	100,3	100,56	100,86

L'étude de ce nouveau procédé est encore trop peu avancée pour que je puisse préjuger la possibilité de son application au dosage de l'amidon dans les grains; mais je puis déjà dire que ce dosage présentera une cause d'erreur due à l'action de la potasse sur le gluten et autres matières azotées des graines, dont les produits polarisent à gauche.

Dosage de la fécule dans les levures

Par M. D. CRISPO

Le procédé décrit précédemment peut s'appliquer au dosage de la fécule dans les levures.

On essaye, tout d'abord, si la levure délayée dans l'eau se dépose de suite sous forme de flocons lourds ou non. Dans le premier cas, on laisse la prise d'essai s'altérer quelques jours jusqu'à devenir molle, brune et gluante. On pèse 50 grammes de levure, qu'on délaye dans l'eau, et, le cas échéant, on la passe au tamis de soie. On prélève une goutte du liquide, pour faire une estimation approximative au microscope. On dilue les 50 gr. dans deux litres d'eau environ, dans un grand vase en verre; on agite fortement et on laisse déposer pendant quelques instants. Quand on s'aperçoit que le dépôt n'augmente plus, ce qui arrive après 10 à 20 minutes de repos, on siphonne le liquide surnageant, et on répète ce lavage quatre ou cinq fois, jusqu'à obtention d'un liquide presque clair. Les dépôts suivants se forment plus rapidement. Enfin, on transvase le dépôt dans un ballon jaugé, de manière à avoir 1 ou 2 grammes de fécule par 100 cc.; on agite, et, pendant l'agitation, on ajoute une solution de potasse pour avoir 1 gramme environ de potasse par gramme de fécule. On remplit le ballon aux $\frac{3}{4}$ avec de l'eau, et on l'abandonne pendant une heure dans un bain-marie

bouillant. Le liquide, d'abord très épais, ne tarde pas à devenir fluide et jaunâtre. On achève l'opération comme ci-dessus et l'on polarise au tube de 20 ou de 40 centimètres.

Le résultat obtenu par la polarisation au tube de 20 centimètres, multiplié par 0,40173, donne la fécule anhydre dans 100 cc. ; on calcule pour 100 de levure d'après la prise d'essai et le volume employé,

On rapporte le résultat à la fécule humide, en admettant que celle-ci contient 18 p. 100 d'eau environ (coefficient : 1,22).

Le résultat obtenu ne donne pas encore le dosage de la fécule ; par suite de l'entraînement inévitable dans l'opération du lavage, il y a une perte moyenne de 44 p. 100, que nous avons déterminée en lavant directement différentes féculs pures ou additionnées de levure. Afin de mieux suivre le dépôt de fécule, il est recommandable d'ajouter une solution d'iode au premier lavage, ainsi que l'ont conseillé MM. Bruylants et Druyts dans leur procédé de dosage de la fécule dans la levure (100 cc. de solution de Gram pour 50 gr. de levure) ; mais cette opération n'a d'autre avantage que de mieux suivre le dépôt de fécule. Avec un peu de pratique, on peut s'en passer et l'on obtient les mêmes résultats.

Voici les résultats du contrôle auquel nous avons soumis ce procédé :

M. C..., chef des travaux chimiques de notre laboratoire, a composé neuf mélanges de levure et fécule. Cinq préparateurs-chimistes ont fait le numérotage au microscope et les analyses.

0/0 de fécule ajoutée à la levure.		Dosages obtenus.	Chimistes.
13,8	13,0	}	C
5,66	6,4		
1,66	2,29		
3,85	4,35		
6,00	6,50		
4,00	4,00	Th	
2,00	2,02	C	
10,00	10,32	M	
5,00	4,97	G	

La pratique de ce nouveau procédé indiquera probablement d'autres applications et enseignera la meilleure façon de s'en servir.

Titrage de l'eau oxygénée

Par M. le Dr DEROIDE.

L'eau oxygénée étant actuellement employée en chirurgie, il importe que le pharmacien, s'il ne la prépare pas lui-même, sache au moins contrôler le produit qu'il achète et ne délivre qu'une eau oxygénée propre aux usages médicaux.

Il ne la confondra pas avec une dissolution d'oxygène dans l'eau, sous pression, qui perd tout son gaz à l'air et qui n'est qu'un simple mélange. L'eau oxygénée est, au contraire, une véritable combinaison d'oxygène avec l'eau : c'est, comme l'a montré Thénard, qui, le premier, l'a préparée, un peroxyde d'hydrogène, répondant à la formule $H^2O^2(At.)$, assez stable lorsqu'elle n'est pas trop concentrée et ne dégageant son oxygène combiné, *disponible*, qu'en présence de certaines substances, comme le bioxyde de manganèse, le charbon, etc..

Il existe, du reste, des réactions classiques qui permettent de caractériser l'eau oxygénée (action sur l'iodure de potassium ; formation d'acide permolybdique, de couleur jaune, avec la solution sulfomolybdique ; transformation, en milieu sulfurique, du chromate de potasse en un composé qui colore l'éther en bleu ; coloration bleue avec la solution ammoniacale de métaphénylène-diamine (Denigès).

On appelle *titre* ou *degré* d'une eau oxygénée le volume d'oxygène qu'elle est capable de dégager lorsqu'on la traite, en milieu acide, par le bioxyde de manganèse en poudre. Ainsi, on dit d'une eau oxygénée qu'elle titre 12 volumes, lorsqu'elle peut dégager 12 fois son volume d'oxygène.

L'eau oxygénée titrant 10 volumes est celle qu'exige le Codex (Supplément) à l'article *Soluté officinal d'eau oxygénée au dixième*.

L'eau oxygénée médicinale doit être à peine acide et ne donner qu'un louche très faible par le chlorure de baryum. Presque toutes les eaux oxygénées renferment un excès d'acide sulfurique, qu'on ajoute pour assurer leur conservation ; il suffira au pharmacien d'ajouter à une eau trop acide une quantité suffisante d'eau de baryte, pour n'avoir plus qu'une réaction légèrement acide, et de filtrer pour séparer le sulfate de baryte formé.

Elle ne doit pas précipiter par le nitrate d'argent (acide chlorhydrique, chlorure de baryum), ni par l'acide sulfurique dilué (chlorure de baryum).

Enfin, et c'est sur ce point que je désire attirer l'attention des praticiens, elle doit dégager 10 fois son volume d'oxygène.

Pour vérifier ce titre, le Codex indique le moyen suivant : 5 cc. de soluté sont introduits dans un tube gradué rempli de mercure et renversé sur une cuve pleine de ce métal ; on fait arriver au contact de l'eau oxygénée un demi-gramme de bioxyde de manganèse pulvérisé et enfermé dans un petit cornet de papier à filtrer ; après dégagement de l'oxygène, on transporte le tube dans un vase plein d'eau ; on laisse refroidir ; on égalise les niveaux de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur du tube gradué, et on mesure l'oxygène ; on doit obtenir au *minimum* 50 cc. de gaz.

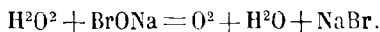
Si le volume d'oxygène est supérieur à 50 cc., il suffit d'un calcul fort simple pour savoir la dilution qu'on doit faire subir à l'eau oxygénée.

Au point de vue pratique, comme le fait remarquer M. Denigès, l'emploi de réactifs liquides est de beaucoup préférable à celui d'un corps solide, comme le bioxyde de manganèse, qui donne une mousse abondante et souille l'appareil, et il serait à désirer que la Commission qui prépare le nouveau Codex adoptât une méthode de dosage à la fois plus commode et plus à la portée du pharmacien.

On obtient, en effet, de très bons résultats, soit en décomposant l'eau oxygénée par l'hypobromite de soude, soit en mesurant le volume de liqueur de permanganate de potasse qu'un volume déterminé d'eau oxygénée est capable de décolorer.

La décomposition par l'hypobromite de soude (celui qui sert pour le dosage de l'urée) peut se faire dans tous les appareils qui servent au dosage de l'urée : il suffit de traiter 1 cc. d'eau oxygénée par une dizaine de cc. d'hypobromite de soude et d'apprécier le volume de gaz dégagé, qui est ici de l'oxygène.

Je fais remarquer que ce volume doit être réduit de moitié, car, dans les conditions de l'expérience, l'eau oxygénée, outre son oxygène disponible, emprunte un égal volume d'oxygène au réactif, comme en rend compte l'équation :



Par conséquent, s'il y a eu un dégagement de 18 cc. d'oxygène, on dira que l'eau oxygénée titre $18/2 = 9$ volumes.

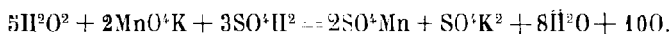
L'emploi du permanganate de potasse est encore plus simple, et les résultats plus précis. Il repose sur ce que, lorsqu'on verse, dans l'eau oxygénée acidulée par l'acide sulfurique, une solution de caméléon, celui-ci est décoloré, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène, et cela tant qu'il y a de l'eau oxygénée à décomposer. La fin de la réaction est indiquée par la coloration persistante que produit le caméléon en léger excès.

A ce propos, je crois bon d'appeler l'attention sur un phénomène assez bizarre, qui rend perplexe un observateur non prévenu : il arrive souvent que, lorsqu'on verse les premières gouttes de caméléon dans l'eau oxygénée, surtout si celle-ci a subi l'action de la lumière, que le mélange ne se décolore pas : il suffit alors d'agiter le liquide et d'attendre quelques instants pour que la décoloration se produise ; la réaction se produit ensuite régulièrement, lorsqu'on ajoute de nouvelles quantités de permanganate.

Brodie fit le premier cette remarque et crut pouvoir attribuer le phénomène au degré de dilution de l'eau oxygénée, mais on observe la même chose avec des liquides relativement concentrés : je l'ai obtenu souvent avec l'eau oxygénée titrant 15 et 20 volumes. Il s'agit là d'un phénomène analogue à celui qu'on observe lorsqu'on veut titrer une solution de permanganate de potasse par rapport à l'acide oxalique. Il est certain que, lorsqu'on en est témoin pour la première fois, on peut se demander si l'on a affaire à de l'eau oxygénée, et c'est pourquoi j'ai signalé ici cette anomalie.

Quoi qu'il en soit, au contact du permanganate de potasse, l'eau oxygénée se décompose, en cédant tout son oxygène *disponible* et en entraînant, comme avec l'hypobromite de soude, un volume égal d'oxygène emprunté au permanganate de potasse.

La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



Si l'on a employé la solution N/10 de permanganate de potasse (à 3 gr. 17 par litre), il est facile de se rendre compte que 1 cc. de cette solution correspond à 0,0008 d'oxygène provenant de l'eau oxygénée, ou en volume à 0 cc. 56.

Le mode opératoire est des plus simples : dans un verre à essai, on verse, au moyen d'une pipette graduée, 1 cc. d'eau oxygénée (ou 10 cc. d'une dilution au dixième), puis 50 cc. environ d'eau distillée et 1 cc. d'acide sulfurique pur ; on agite et on laisse couler dans le mélange la solution N/10 de permanganate, en agitant continuellement, jusqu'à coloration rose persistante. Le nombre de cc. employés, multiplié par 0,56, donne le titre de l'eau oxygénée en volume.

On pourrait, à la rigueur, se servir d'un solution contenant 5 gr. 659 de permanganate de potasse pur par litre (1 cc. de cette solution correspond à 1 cc. d'oxygène) ; mais on n'évite ainsi qu'un tout petit calcul, et on est dans l'obligation d'avoir recours à une liqueur titrée *spéciale*, tandis que la liqueur

N/10 de permanganate se trouve dans tous les laboratoires.

Pour terminer, j'é mets le vœu que le nouveau Codex donne une méthode de titrage de l'eau oxygénée basée sur l'emploi du permanganate de potasse.

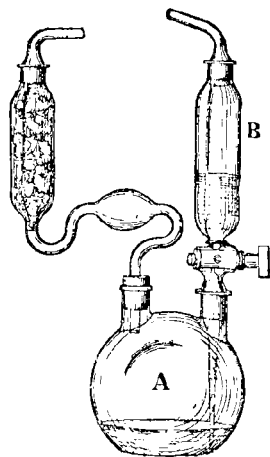
Procédé de dosage de l'acide carbonique dans les eaux ammoniacales.

PAR M. F. CHEVALET.

Il peut être intéressant de rechercher, dans les eaux ammoniacales, les quantités d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré qu'elles absorbent par le lavage du gaz. J'ai indiqué antérieurement comment on dosait l'hydrogène sulfuré par une liqueur titrée d'iode ; il restait à trouver une méthode simple et rapide pour doser l'acide carbonique.

Le procédé que j'ai indiqué en 1896 ne convient que pour rechercher la quantité de gaz susceptibles de se dégager par l'ébullition à 100 degrés ; il donne à la fois l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré et l'azote, mais il ne donne pas la totalité de l'acide carbonique combiné et dissous dans l'eau.

Lorsqu'on veut doser l'acide carbonique, en l'éliminant avec un acide fort, on dégage en même temps l'hydrogène sulfuré, ce qui est un grave inconvénient.



Pour l'éviter, je me sers de l'appareil de Fleurent (1). Dans le ballon A, je mets une liqueur acide de chlorure cuivreux, par exemple 5 cc. ; dans le tube B à robinet, je place 5 cc. de l'eau ammoniacale à analyser ; dans le tube C, se trouvent des grains de pierre ponce humectés de SO^2H^2 concentré.

L'appareil de Fleurent, ainsi disposé, est pesé à la balance de précision ; on ouvre alors légèrement le robinet du tube B ; l'eau ammoniacale s'écoule lentement dans l'acide, qui attaque les carbonates ; l'hydrogène sulfuré se fixe sur le cuivre du chlorure cuivreux, et l'acide carbonique se dégage régulièrement.

(1) On trouve cet appareil chez MM. Gallois et Dupont, rue de Dunkerque, 37, Paris.

Ce dernier, avant de sortir de l'appareil, laisse son humidité dans le tube à ponce sulfurique.

Lorsque tout le liquide ammoniacal est écoulé, on chauffe légèrement le ballon sur la flamme d'une lampe à alcool, afin de dégager les dernières traces d'acide carbonique, puis on pèse à nouveau l'appareil à la balance de précision ; la différence entre les deux pesées représente l'acide carbonique total contenu dans l'eau ammoniacale.

Un essai de ce genre demande un quart d'heure.

Voici quelques essais qui montrent le rapport existant entre l'ammoniaque et les gaz qui sont contenus dans les eaux ammoniacales :

Nos d'ordre	Densité en degrés	AzH ³ par litre	H ² S par litre	CO ² par litre	H ² S + CO ² par litre	H ² S et CO ² pour 1 de AzH ³
		gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
1	1 ⁰³	7,78	5,55	12,00	17,55	2,27
2	1 ⁰⁴	8,26	5,55	13,20	18,75	2,27
3	1 ⁰⁶	31,12	11,30	29,00	40,30	1,29
4	5 ⁰⁴	32,72	7,00	30,00	37,00	1,12
5	6 ⁰⁰	42,99	8,20	35,00	43,20	1,00
6	4 ⁰⁵	27,59	5,00	32,00	37,00	1,34
7	2 ⁰³	14,75	9,25	11,20	20,45	1,38
8	16 ⁰⁸	192,00	28,33	217,00	245,33	1,79
9	15 ⁰¹	207,00	74,00	164,00	238,00	1,15
10	14 ⁰⁸	122,70	3,75	156,00	159,75	1,27
11	14 ⁰⁹	138,00	11,00	171,00	182,00	1,32

NOTA. — Les eaux de 1 à 6 sont des eaux de lavage de gaz.

Les eaux 7 sont des eaux de barillet.

Les eaux 8 et 9 sont des eaux concentrées de charbon anglais.

Les eaux 10 et 11 sont des eaux concentrées de charbon du Nord.

D'après ce tableau, on remarque que les eaux faibles en ammoniaque sont celles qui renferment le plus de gaz (2 gr. 27 pour 1 gr. d'ammoniaque), tandis que les eaux riches en renferment beaucoup moins ; il y a là une indication qui montre que l'on doit laver le gaz avec de l'eau pure, en le laissant le plus longtemps possible en contact avec elle.

Les eaux ammoniacales concentrées peuvent contenir plus ou moins de gaz, suivant la manière dont elles ont été distillées, et l'on peut faire varier dans de grandes proportions leur teneur en hydrogène sulfuré.

Sur l'analyse des cuirs.

Par MM. T. PALMER et M. WILLENZ.

Au point de vue pratique, il y a lieu de distinguer, dans le commerce des cuirs, des cuirs pour semelle notamment, le *poids apparent*, c'est-à-dire le poids sur lequel se basent les transactions commerciales, et le *poids réel*, c'est-à-dire le poids réellement utilisé.

Le *poids réel* P_r peut être considéré comme le poids d'un volume exactement déterminé v et l'on aura : $P_r = v$.

Dans l'échantillon de cuir à examiner, on découpe une pièce quadrangulaire, soit, par exemple, un morceau de 30 centimètres de longueur sur 20 centimètres de largeur (1). La surface S de ce morceau sera évidemment : $S = 30 \times 20 = 600$ centimètres carrés.

On conçoit aisément qu'il serait fastidieux de partager l'échantillon en six cents carrés, mais $\sqrt{S} = \sqrt{600} = 24.5$ centimètres carrés, fournit un moyen d'obvier à cet inconvénient, en ce sens qu'il permet de découper une série de parallélogrammes ayant chacun 30 millimètres de longueur et 20 millimètres de largeur.

Mais il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de découper un certain nombre de parallélogrammes parfaitement identiques, géométriquement semblables. Aussi, pour tourner la difficulté, découpons-nous, à l'aide d'un emporte-pièce, une série de petits ronds, ordinairement dix. Une feuille de cuir n'étant pas une substance bien homogène, nous prélevons ces petits ronds de manière qu'ils représentent, autant que possible, la composition moyenne de l'échantillon examiné.

Ces petits ronds ont, avec l'emporte-pièce dont nous nous servons, un diamètre de 17 millimètres, et leur surface sera donnée par la formule bien connue $S = \pi^2 \times 0.7854$, formule dans laquelle π représente le diamètre.

Nous déterminons alors, au moyen d'un palmer, sorte de compas à vis, l'épaisseur de chacun des petits ronds, en la mesurant, à cause de la non homogénéité du cuir, en deux places différentes, et, prenant la moyenne des chiffres obtenus, nous aurons :

Surface \times épaisseur = capacité cubique de x ronds.

D'autre part, connaissant le poids global des petits ronds découpés, le *poids réel* de l'échantillon examiné est :

(1) Ce n'est pas au hasard que nous choisissons ces dimensions : semblable pièce représente une semelle « technique », c'est-à-dire une quantité de cuir suffisante pour faire deux semelles entières.

$$P_r = \frac{\text{poids de } x \text{ petits ronds} \times 100}{\text{capacité cubique de } x \text{ ronds}}$$

Donc : le poids réel est le poids de 100 centimètres cubes de cuir.

Un exemple numérique, choisi au hasard, fera mieux comprendre la chose. Ainsi :

- 1° Diamètre d'un petit rond : 17 millimètres ;
- 2° Surface d'un petit rond : $17^2 \times 0.7854 = 226$ mm. carrés 9806 ;
- 3° Épaisseur d'un petit rond : 3 millimètres 378 (moyenne de 20 déterminations).

La capacité cubique d'un petit rond sera, par conséquent :

$$226.9806 \times 3.378 = 766 \text{ mmètres cubes} = 0 \text{ cc. } 76674.$$

Or les dix petits ronds pèsent 7 gr. 2944, ou, en d'autres termes, c'est le poids de 7 cc. 6674 ; dès lors, le poids réel, soit le poids de 100 cc., sera donné par l'équation :

$$\begin{aligned} 7.6674 : 7.2944 &= 100 : x \\ x &= 95.136 \end{aligned}$$

La détermination du poids réel nécessite donc les quatre opérations suivantes :

- 1° Découper, dans l'échantillon prélevé (30×20), dix petits ronds, à l'aide d'un emporte-pièce ;
- 2° Prendre le poids de ces dix ronds ;
- 3° Déterminer leur diamètre ;
- 4° Mesurer, au moyen d'un palmer, l'épaisseur de chacun d'eux à deux places différentes, vers les bords et vers le centre, et prendre la moyenne des chiffres obtenus.

Un très grand nombre de déterminations du poids réel, faites sur des échantillons de cuir provenant des sources les plus diverses et représentant tous les modes de tannage, nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

Les meilleures qualités de cuirs pour semelles, cuirs à la préparation desquels des soins tout particuliers ont été donnés, ont toujours un P_r élevé, dépassant 124. Certes, les cuirs dont P_r atteint 123, ou même 122 et 121, ne sont pas à rejeter *a priori*, mais on peut dire que, dans ces produits, les fibres ne sont pas bien enveloppées.

Le tannage rapide fournit des cuirs à P_r relativement bas, même lorsqu'on emploie, comme c'est ordinairement le cas, des jus très forts.

L'incrustation des fibres est imparfaite, ce qui est probablement dû à ce que, les peaux n'étant restées que peu de temps en contact avec le jus tannant, l'endosmose n'a pas eu le temps matériel de se produire complètement. Il y a lieu d'admettre que ces peaux

sont colorées, superficiellement atteintes, plutôt que réellement tannées. Nous n'avons jamais eu l'occasion d'observer, avec ces sortes de cuirs, un P_r de beaucoup supérieur à 110.

Les mauvais cuirs montrent rarement un P_r supérieur à 85-87.

Enfin, nous croyons pouvoir affirmer que les cuirs dont P_r est situé entre 110 et 115 doivent éveiller le soupçon d'une charge, c'est-à-dire que ces cuirs sont additionnés de glucose, de chlorure barytique, de chlorure aluminique, de sulfate plombique, etc., produits qui ont pour but d'en augmenter le poids artificiellement, pour ne pas dire frauduleusement.

D'une manière générale, on peut dire que le cuir produit dans une seule et même tannerie ne varie pas sensiblement, du moins par le fait du tannage proprement dit. Ainsi, par exemple, des échantillons de cuirs provenant d'une tannerie travaillant toujours de la même manière et employant les mêmes matières premières, ont donné les résultats suivants :

Peaux d'automne. . . .	$P_r = 125.872$ (moyenne)
Peaux d'hiver.	$P_r = 124.179$ id.
Moyenne annuelle. . . .	$P_r = 125.791$

Ces chiffres apportent une preuve nouvelle de l'assertion que nourriture et climat exercent une grande influence sur les qualités de la peau de l'animal. Les climats froids affectent, d'une manière remarquable, la structure fibreuse de la peau : le cuir qui en dérive est léger et a un P_r relativement faible. Les climats chauds, au contraire, les immenses pâturages, rendent les bêtes plus nerveuses ; la peau de ces animaux est mince, le système glandulaire lâche, le tissu fibreux compact et serré. Les cuirs produits sont fermes et ont un P_r élevé.

Les peaux de la Russie et du Canada sont épaisses et de moindre valeur que les peaux provenant de régions où les hivers sont moins longs et plus doux, quoique les bêtes soient de la même espèce.

Les peaux de l'Amérique du Sud sont infiniment meilleures que celles d'animaux de la même espèce vivant aux États-Unis, et même dans nos contrées.

Dans certaines régions de l'Angleterre occidentale, les tanneurs apportent des soins exceptionnels dans le choix des peaux qu'ils travaillent, et ils obtiennent des cuirs tout à fait remarquables, atteignant *toujours* un P_r élevé. Le cuir d'une de ces tanneries, dont le P_r était égal à 130,698, est certainement le meilleur cuir que nous ayons jamais examiné.

Nous avons dit plus haut un mot sur les cuirs chargés, c'est-à-

dire les cuirs imprégnés, après tannage, de certaines substances destinées à leur communiquer un poids *factice*.

Quoique lourds, ces cuirs ont une texture lâche ; ils sont spongieux et absorbent activement l'humidité de l'air : leur *coefficient d'absorption* A est grand, tandis que leur *poids réel* est faible.

Nous entendons par *coefficient d'absorption* la quantité d'eau (en grammes) absorbée par le cuir pendant l'unité de temps (une heure) et divisée par le poids des matières extractives.

Nous comptons faire ultérieurement connaître la méthode que nous suivons pour déterminer ce coefficient.

Nous dirons, dès maintenant, qu'il existe une relation constante entre le *poids réel* et le *coefficient d'absorption* : P_r est en raison inverse de A.

Voici quelques exemples à l'appui de ce fait :

P _r .	A.
130.7	0.000174
129.4	0.000170
124.7	0.000215
95.1	0.000367
87.6	0.000384

Nous devons ajouter que cette règle souffre un certain nombre d'exceptions ; mais, la question étant encore à l'étude, nous ne sommes pas à même d'en dire davantage.

En divisant par le *poids réel* le *coefficient d'absorption* multiplié par 1,000,000, on obtient des chiffres comparables pour le cuir de bonne qualité, et d'autres pour les cuirs moyens et mauvais.

Ainsi :

- 1) $\frac{174}{130.7} = 1.33$
- 2) $\frac{170}{129.4} = 1.31$
- 3) $\frac{215}{124.7} = 1.72$
- 4) $\frac{367}{95.1} = 3.85$
- 5) $\frac{384}{87.6} = 4.38$

Nous nous contentons, pour le moment, de signaler ce fait, sans essayer de l'interpréter et sans vouloir l'appliquer à l'appréciation

des qualités d'un cuir. Nous sommes en possession d'un nombre de chiffres trop restreint encore pour pouvoir en tirer une conclusion pratique. Nous poursuivons cette étude et nous espérons que ceux de nos confrères que leur position appelle à examiner fréquemment des cuirs voudront bien contrôler les procédés indiqués et qu'ils apporteront des éléments nouveaux permettant d'établir une méthode rapide et exacte d'analyse des cuirs.

De l'emploi de l'acide hydrofluosilicique comme antiseptique des jus tannants (1).

Par MM. BRUEL fils.

Dans notre article sur le *Gonflement des peaux en vue du tannage et l'emploi de la formaline en tannerie*, paru dans la *Revue de Chimie industrielle* de mars 1899, nous avons indiqué les résultats qu'on pouvait attendre de l'acide hydrofluosilicique comme agent de gonflement en tannerie.

Nous voudrions, par cette note succincte, appeler l'attention des chimistes sur l'emploi de ce même acide comme antiseptique des jus tannants.

Pour faire nos essais, nous nous sommes servis de l'acide hydrofluosilicique à 12°, de densité de 1.090.

Nous avons extrait à 60-70 degrés, de l'écorce de chêne, un jus dont l'analyse, par la méthode de M. F. Jean, a révélé une teneur en acides astringents de 6 gr. par litre, et une acidité, calculée en SO^*H^2 , de 0 gr. 65 par litre.

Nous avons prélevé 5 échantillons de ce jus d'extraction; le premier servant de témoin, nous avons mis successivement :

Dans le n° 2, une quantité équivalente à 0 gr. 50 par litre d'acide hydrofluosilicique ;

Dans le n° 3, une quantité équivalente à 1 gr. par litre d'acide hydrofluosilicique ;

Dans le n° 4, une quantité équivalente à 1 gr. 50 d'acide par litre ;

Dans le n° 5, une quantité équivalente à 2 gr. par litre d'acide hydrofluosilicique.

Nous nous sommes préoccupés ensuite de savoir si ces différentes quantités d'acide hydrofluosilicique n'augmentaient pas dans des proportions trop considérables l'acidité des jus.

(1) Note communiquée par MM. Bruel fils à la conférence de l'Association internationale des chimistes de l'industrie de cuir, tenue à Copenhague le 28 août 1899.

A cet effet, nous avons redosé l'acidité dans les n^{os} 2, 3, 4, 5, et nous avons trouvé :

Dans le n ^o 2, 0 gr. 85	par litre,	en SO ⁴ H ²
Dans le n ^o 3, 0 gr. 95	»	»
Dans le n ^o 4, 1 gr. 10	»	»
Dans le n ^o 5, 1 gr. 30	»	»

Nous avons laissé fermenter à une température de 30 degrés ces divers échantillons, et nous avons remarqué :

1^o Qu'après le cinquième jour, les n^{os} 1 et 2 commençaient à fermenter ;

2^o Qu'après le sixième jour, la fermentation s'était considérablement accrue dans les n^{os} 1 et 2, et que, dans le n^o 3, un commencement de fermentation se révélait.

Les jours suivants, tandis que les n^{os} 1 et 2 étaient en pleine fermentation, le n^o 3 fermentait péniblement, et les n^{os} 4 et 5 restaient intacts. Au bout du quinzième jour, les n^{os} 4 et 5 n'ayant pas fermenté, nous y introduisimes quelques germes de ferment, qui ne s'y développèrent pas. L'antisepsie était donc complète.

Pour essayer si l'acide hydrofluosilicique arrêterait la fermentation active des jus tannants, nous fimes, d'autre part, l'essai suivant :

Sur un jus d'extrait usagé, à 30^o Baumé, très chargé en matières extractives, préalablement filtré, nous répétâmes les mêmes essais que ci-dessus. Nous constatâmes que l'acide hydrofluosilicique, sans arrêter la fermentation, l'avait suspendue quelque temps, et qu'elle ne se reproduisit plus que lentement.

Nous voyons donc, en résumé :

1^o Que l'acide hydrofluosilicique, à la dose de 1 gr. 50 par litre dans les jus de tannerie, est un excellent antiseptique. Il pourrait même être employé à une dose moindre, qui serait à déterminer, puisque notre jus d'extraction, d'une teneur en tannin de 6 gr. par litre, peut être tenu pour relativement riche, si l'on considère que M. le Dr Paessler, dans la conduite rationnelle d'une tannerie qu'il a donnée, n'indique pas de jus ayant une teneur en substances tannantes supérieure à 5 gr..

2^o Qu'étant donnée la petite quantité de cet acide, nécessaire pour aseptiser les jus, il n'augmente pas sensiblement leur acidité.

Nous dirons, en outre, et à l'avantage de l'acide hydrofluosilicique, que son emploi n'est pas onéreux, en raison même de son prix peu élevé, qu'il est très peu fixe, et que c'est un bon agent de gonflement, ainsi que nous l'avons déjà démontré.

Analyse microchimique.

PAR M. E. Pozzi-Escot.

Première partie.

Qui de nous n'a pas eu, au cours de recherches analytiques, l'idée de s'aider d'une loupe, soit pour l'examen d'un précipité, soit pour l'étude d'une dissolution ? Eh bien, nous faisons alors, sans le savoir, de l'analyse microchimique. tout comme M. Jourdain faisait de la prose.

C'est sous le titre de *Elemente Einer neuen Chemisch-mikroskopischen Mineral und Gesteins-Analyse* que E. Boricky fit connaître, en 1877, une méthode microscopique permettant l'essai rapide de certains silicates; ce mémoire peut être considérée comme le point de départ d'une nouvelle application du microscope aux recherches scientifiques.

Haushofer, en 1880, publia, à son tour, une étude microscopique de quelques précipités cristallins, particulièrement des sels ammoniaco-magnésiens, des pyro-antimoniates acides de sodium et de magnésium, du fluosilicate, du phosphate et de l'arseniate de baryum.

Poursuivant ses études, le même auteur fit paraître, en 1885, sur ce sujet, un manuel très précis, marquant un réel progrès; la même année, paraissaient les travaux, de M. H. Behrens.

M. Behrens a poursuivi ses recherches jusqu'en 1892, époque à laquelle il fit paraître, avec la collaboration de M. L. Bourgeois, son *Traité d'analyse microchimique*.

Telles sont les origines de l'application des réactions microchimiques aux besoins de l'analyse. Le principe directeur en a été la formation, sous l'objectif du microscope, de précipités caractéristiques par leurs conditions de précipitation, leur couleur et leur forme cristalline.

La condition primordiale, de n'opérer que sous l'objectif du microscope, montre qu'il est inutile et qu'il serait même nuisible d'employer, pour ces essais, des quantités notables de matière; c'est là, semble-t-il, l'idée originale qui a servi de base. aux premières recherches d'analyse microchimique.

L'avantage d'une telle méthode apparait, en effet, immédiatement; alors qu'en analyse qualitative par voie humide, on n'opère que sur des quantités de matière relativement notables et avec des solutions ne présentant pas une trop grande dilution, au contraire, en analyse microchimique, où l'on est dans l'obligation de n'opérer que sur des quantités infinitésimales de matière (des milligrammes), on peut amener la solution primitive

contenant des quantités de matière saline absolument impondérable par les méthodes ordinaires, à un très grand état de concentration, et cela, très rapidement, car il suffit d'évaporer une ou deux gouttes du liquide, ce qui permet d'obtenir des précipitations qui ne se seraient pas produites sans cela.

On obtient encore, par ces méthodes, avec des centièmes et même parfois des millièmes de milligramme de matière en dissolution, des réactions sensibles et caractéristiques de l'élément cherché ; car, dans ces conditions, le moindre précipité peut être vu avec des grossissements de 50-100-200 diamètres, et plus.

Ce précipité sera caractérisé, non seulement par sa couleur, mais encore par sa forme cristalline ; c'est-à-dire qu'aux deux conditions, bases de l'analyse par voie humide : formation de précipités ou dégagement de gaz obtenus par l'action de certains réactifs et examen ultérieur de la couleur et des propriétés chimiques des produits obtenus, on en ajoute une troisième : étude de la forme cristalline du précipité, posant comme condition de ne jamais admettre, comme satisfaisante, une réaction qui, sauf des cas spéciaux où le précipité est amorphe, ne donne pas naissance à un composé dont les formes cristallines ne soient pas bien nettes et caractéristiques de l'élément cherché.

Les résultats que peut donner l'emploi de l'analyse microchimique n'ont pas encore été bien compris des chimistes ; ils ont cru que ces recherches exigeaient, chez l'opérateur, une préparation de longue durée, et se sont laissé dire que les formes cristallines avaient place au premier rang, etc.. Eh bien ! cela est une erreur, qui provient de ce que les réactions microchimiques sont l'œuvre, non de chimistes, mais de pétrographes microscopistes ; la forme cristalline ne sert que de moyen de contrôle des réactions chimiques et ne doit être que cela. C'est uniquement pour faciliter ce contrôle, pour lui donner un caractère de haute précision, qu'on a été amené à faire choix de réactions chimiques donnant des composés cristallisés, avec des formes bien définies. Voilà où était l'erreur ; nous espérons qu'il nous aura suffi de la signaler, pour engager nos confrères chimistes à tenter des essais microchimiques qui pourront, dans nombre de circonstances, leur être d'un précieux concours.

Le matériel nécessité par ces recherches est peu compliqué et peu coûteux. Il se compose, en premier lieu, d'un microscope d'un faible grossissement (50 à 300 diamètres) ; on emploiera de préférence des combinaisons avec faible objectif et puissant oculaire, permettant d'avoir une grande distance focale, ce qui

protège l'objectif contre l'action des vapeurs corrosives émises par certains réactifs et ce qui permet, en outre, d'orienter facilement et vite la préparation, d'ajouter des réactifs à action rapide et d'exécuter d'autres manipulations.

Malgré cela, il sera nécessaire, en certaines occasions, de protéger la lentille inférieure de l'objectif, en y faisant adhérer, à l'aide d'une goutte d'eau ou de glycérine, un disque très mince de verre ou de mica.

On adjoindra avec avantage une chambre claire au microscope.

Des lamelles porte-objets et couvre-objets remplacent ici les tubes à essai ; on leur donne 75 millimètres sur 37 ; elles doivent être minces, d'une bonne trempe, et susceptibles de supporter une température de 300 degrés. Pour les réactions qui nécessitent l'emploi de réactifs fluorés, on recouvre ces lamelles d'une couche de baume du Canada. Pour cela, on fait une dissolution de ce baume dans le sulfure de carbone ; on en enduit à chaud les plaques bien sèches, et on abandonne à la dessiccation, à la température ordinaire. Un tel enduit doit être transparent et pouvoir supporter un lavage et un nettoyage faits avec prudence.

On aura aussi de petits creusets et de petites cuillers en platine, de 10 à 15 millimètres de diamètre, servant pour l'attaque des minerais, etc..

Pour les divers essais et le transport des réactifs, on se sert de petites pipettes en verre, pouvant donner, sur les porte-objets, des gouttes d'un milligramme et de 2 ou 3 millimètres de diamètre, et de fils de platine terminés par une petite boucle à une extrémité, et servant pour les manipulations des réactifs solides ou liquides.

Comme appareil de chauffage, une simple lampe à alcool, donnant une flamme de 1 cm. au maximum, convient parfaitement.

Les réactifs à employer sont nombreux ; citons particulièrement : les chlorures de césium et de rubidium ; les sulfates de thallium et de platine ; l'acétate d'uranium et de plomb ; l'azotate palladeux ; les chlorures aurique et platinique, stanneux et stannique, mercurique, etc. ; le molybdate d'ammonium ; l'azotate d'argent, etc..

On emploie, on le voit, des réactifs coûteux ; cela n'a rien qui doive effrayer, vu que chaque essai en demande à peine quelques milligrammes.

Pour les opérations préliminaires, on suit les méthodes habi-

tuelles; il en est de même pour l'attaque des composés solides, qui s'effectue avec divers acides. Pour éliminer un précipité léger, on l'introduit, avec le liquide au sein duquel il s'est formé, dans un petit compte-goutte; on laisse le précipité se réunir à la partie inférieure; on chasse alors une ou deux gouttes du liquide, qui entraînent la partie insoluble.

On pourrait aussi employer d'autres méthodes, telles que la filtration directe, etc..

Pour les concentrations, évaporations, dessiccations, on les effectue sur les porte-objets eux-mêmes, à l'aide de la flamme de la lampe à alcool. Pour l'évaporation, en vue de la concentration de plusieurs gouttes de liquide, on commence par une goutte, ajoutant petit à petit le restant de la solution, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une seule goutte de résidu dont le volume ne soit pas trop considérable. Quand la concentration a pour but la réduction du volume du liquide, en vue de la cristallisation d'un sel soluble, on l'effectue de préférence à l'aide d'un courant d'air chaud, qu'on dirige sur l'essai.

Pour obtenir des réactions satisfaisantes, on dépose, sur le porte-objet, une goutte de la solution à essayer et une goutte du réactif, et on réunit les deux gouttes par un étroit chenal, à l'aide d'un fil de platine; de cette façon, le mélange se fait tranquillement, ce qui facilite la formation de cristaux volumineux. On remplace, dans certains cas, les réactifs liquides par une parcelle du réactif cristallisé, qu'on introduit au sein de la goutte d'essai.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

L'iode dans l'eau de mer. — M. ARMAND GAUTIER (*Comptes rendus* du 3 juillet 1899). — M. A. Gautier a montré, dans un précédent article (1), qu'un litre d'eau de mer, puisée à la surface et en pleine mer, dans l'Atlantique, contient :

Iode minéral.	0 milligr. 000
Iode organique retenu par le filtre de bis-	
cuit.	0 — 520
Iode organique en solution	4 — 800
Total.	9 — 320

Il a trouvé, pour l'eau de la Méditerranée :

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 230.

Iode minéral	0 milligr. 000
Iode organique retenu par le filtre de bis- cuit	0 — 286
Iode organique en solution	4 — 960
Total	2 — 246

La comparaison de ces chiffres montre que, à la surface, l'eau de la Méditerranée ne contient pas plus d'iode minéral que l'eau de l'Atlantique, et que la plus grande proportion de l'iode contenu dans l'eau se trouve à l'état d'iode organique soluble.

Quelle que soit la nature de la substance iodée complexe constituant l'iode organique, M. A. Gautier a pensé que, originaire des profondeurs et contenu primitivement dans l'eau de mer sous forme minérale, l'iode, lorsqu'il arrive dans les régions de la mer riches en être vivants aptes à l'assimiler, y passe partiellement ou en totalité à l'état organique. Ce phénomène doit arriver à son maximum dans les régions où pénètre la lumière et où peuvent vivre et se reproduire les algues à chlorophylle, sans que la transformation de l'iode minéral en matériaux organiques divers doive nécessairement cesser dans les régions profondes où les combinaisons iodées formées à la surface peuvent pénétrer, grâce à une lente dialyse, et où, d'ailleurs, d'autres êtres non chlorophylliens (protozoaires, bactéries, etc.), auxquels la lumière n'est pas nécessaire, peuvent aussi modifier les combinaisons minérales de l'iode, comme c'est notoirement le cas pour les spongiaires, qui fixent cet élément à l'état organique.

Si les choses se passent ainsi, il s'ensuit que l'eau de mer de la région du plankton peut être entièrement privée d'iode minéral, mais qu'au-dessous, c'est-à-dire à 300 ou 400 mètres de profondeur, on peut espérer, étant donnée la pauvreté des eaux puisées à ces bas niveaux en organismes vivants, trouver une partie de l'iode à l'état primitif, c'est-à-dire à l'état minéral.

L'eau sur laquelle ont porté les essais de M. A. Gautier a été puisée dans la Méditerranée à 780 mètres de profondeur. Dès sa sortie de la mer, cette eau fut additionnée de 1/40 de son poids de formol, qui a la propriété d'insolubiliser les protoplasmas et de fixer les êtres vivants tels qu'ils sont au moment où ils subissent cette sorte d'embaumement. Après plusieurs jours de repos, les couches supérieures furent siphonnées et la couche inférieure fut centrifugée ; le résidu de la centrifugation fut soumis à l'examen microscopique, qui révéla la présence de débris minéraux lamelleux, de carapaces chitineuses, de masses informes provenant de protoplasmas altérés, de quelques spicules d'éponges, avec diverses carapaces de diatomées, etc., mais on ne rencontra pas d'algues vivantes.

L'absence totale des algues, même microscopiques, et la très faible masse des autres êtres vivants constatés à la profondeur de 780 mètres, engagèrent M. A. Gautier à analyser l'eau puisée plus profondément encore, c'est-à-dire à 880 et à 980 mètres.

La densité de ces eaux était la suivante :

Surface	1.03014
880 mètres	1.03104
980 mètres	1.03076

L'eau puisée à 980 mètres a une densité un peu moindre que celle puisée à 880 mètres ; ce fait, qui est confirmé par les différences de chlore, de brome et d'iode total, ainsi qu'on le verra plus loin, ne peut guère s'expliquer que par l'existence de sources profondes qui viennent mêler leurs eaux à celle du fond de la mer.

M. A. Gautier a constaté que les eaux analysées par lui laissaient, par litre d'eau, des quantités de résidu sec répondant aux chiffres suivants :

Surface	43 gr. 40
880 mètres	44 — 78
980 —	43 — 41

Pour l'ensemble du chlore, du brome et de l'iode, les chiffres, traduits en chlorure de sodium, ont été les suivants pour 1 litre d'eau :

Surface	34 gr. 92
880 mètres	35 — 99
980 —	35 — 68

Pour l'iode, les résultats ont été les suivants pour 1 litre d'eau :

Surface	{	Iode retenu par le filtre de biscuit (matière glaireuse)	0 milligr. 286
		Iode organique soluble	1 — 960
		Iode minéral	0 — 000
	Total	2 — 246	
880 mètres	{	Iode retenu par le filtre de biscuit	0 milligr. 400
		Iode organique soluble	2 — 130
		Iode minéral	0 — 150
	Total	2 — 380	
980 mètres	{	Iode retenu par le filtre de biscuit	0 milligr. 065
		Iode organique soluble	1 — 890
		Iode minéral	0 — 305
	Total	2 — 260	

La comparaison de ces chiffres prouve que l'iode total ne varie guère, quelle que soit la profondeur à laquelle l'eau est puisée.

L'eau de la Méditerranée paraît un peu plus pauvre en iode

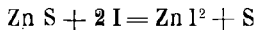
total (2 milligr. 25 par litre) que celle de l'Océan (2 milligr. 40). A mesure qu'on monte vers la surface et que les êtres vivants s'accablent dans l'eau de mer, l'iode minéral des profondeurs diminue progressivement pour disparaître dans la région du plankton.

L'iode organisé, qui est retenu sur le filtre de biscuit, augmente à mesure qu'on gagne la surface, et cette augmentation est parallèle à celle des êtres vivants.

Quant à l'iode organique soluble, il est maximum à 880 mètres, mais il varie peu du haut en bas.

Il est toutefois remarquable d'observer qu'à toute profondeur existe, en proportion plus ou moins variable, mais nullement en rapport avec la masse des êtres vivants qui habitent l'eau de mer, cette matière glaireuse que retient le filtre de porcelaine, matière très riche en iode, que M. A. Gautier doit étudier ultérieurement.

Dosage volumétrique du zinc. — M. POUGET (*Comptes rendus* du 9 juillet 1899). — La méthode proposée par M. Pouget est celle que MM. Rollet et Campredon emploient pour le dosage du soufre (1). La solution contenant du zinc est précipitée par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de zinc est mis en contact avec un volume connu et en excès d'une liqueur titrée d'iode, qui le décompose d'après l'équation suivante :



La réaction est complète au bout de quelques minutes; on mesure l'excès d'iode avec une liqueur titrée d'hyposulfite de soude, en se servant de l'empois d'amidon comme indicateur. La fin de la réaction est très nette, mais la méthode n'est pratique que si l'on évite la filtration et le lavage du sulfure de zinc; M. Pouget y parvient en recourant au mode opératoire suivant: à la solution acide de zinc, on ajoute d'abord de l'acétate de soude (20 cc. d'une solution à 10 p. 100 pour 0 gr. 1 de zinc), puis de l'ammoniaque goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant, et enfin, un excès d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré (100 cc. pour 0 gr. 10 de zinc); la liqueur est portée à l'ébullition, jusqu'à disparition complète de l'hydrogène sulfuré; ce résultat est atteint généralement après trois quarts d'heure d'ébullition; après refroidissement, on ajoute au liquide un volume exactement mesuré d'une solution normale d'iode; on verse ensuite dans la liqueur de la solution d'hyposulfite normale, jusqu'à ce que le mélange ait une teinte jaune faible; à ce moment, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon, et on continue à verser l'hyposulfite jusqu'à disparition de la teinte bleue.

(1) Campredon, *Guide pratique du chimiste métallurgiste*, page 557.

M. Pouget n'a jamais constaté, avec sa méthode, d'écart dépassant 1 p. 100.

Usage du plomb pour le vernissage des poteries. — MM. THORPE et OLIVER (*Revue scientifique* du 13 mai 1899). — On peut résumer comme il suit les points importants du rapport de ces savants, chargés d'étudier l'usage des composés de plomb pour le vernissage des poteries et de signaler les mesures à prendre pour éviter les inconvénients d'un tel usage.

a) Les potiers anglais se servent, en général, du blanc de plomb brut pour le vernissage de leurs poteries. Ce composé, très soluble dans le suc gastrique, provoque l'empoisonnement.

b) Les femmes et les enfants sont plus exposés à cet empoisonnement que les adultes hommes.

c) Plusieurs manufacturiers anglais ont essayé des vernis exempts de plomb ; les essais n'ont pas été faits sur une échelle assez étendue pour permettre de porter un jugement définitif.

d) A l'étranger, on remplace le blanc de plomb brut par des composés tels que le silicate de plomb ou un silicate à base de plomb, d'alumine et de chaux ; ces composés n'occasionnent pas d'empoisonnement comme le blanc de plomb.

Appareil de Bamberger pour l'analyse du carbure de calcium. — M. O. GLOTIN (*Revue générale de chimie* du 15 mai 1899, p. 230). — Cet appareil sert à déterminer la valeur marchande du carbure de calcium. Il est construit par la maison Max Kähler et Martini, de Berlin, et peut servir à doser l'acétylène dégagé, soit en volume, soit en poids.

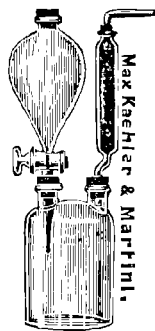


Fig. 1.

Dosage gravimétrique. — On se sert de l'appareil représenté par la figure 1, composé d'un appareil à deux tubulures, dans lequel se place le carbure à analyser, d'un entonnoir à robinet rempli d'eau, placé sur une des tubulures, et d'un tube sécheur à chlorure de calcium placé sur l'autre tubulure.

On tare l'appareil ; on y introduit environ 10 gr. de carbure ; on pèse à nouveau, pour avoir le poids exact de celui-ci, puis on fait arriver l'eau, qui décompose le carbure. La perte de poids donne l'acétylène.

Dosage volumétrique. — Au lieu de doser l'acétylène par perte de poids, on peut mesurer son volume.

Pour cela, on adapte à l'appareil que nous venons de décrire un gazomètre. Les figures 2 et 3 représentent l'appareil ainsi modifié ; ils ne diffèrent l'un de l'autre que par la grandeur. L'expérience ayant été préparée comme pour le dosage gravimé-

trique, on remplit entièrement d'eau le flacon gradué du gazomètre, puis on opère le dégagement de l'acétylène. Pour lire le

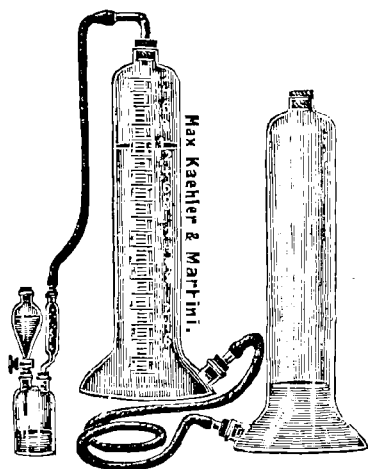


Fig. 2.

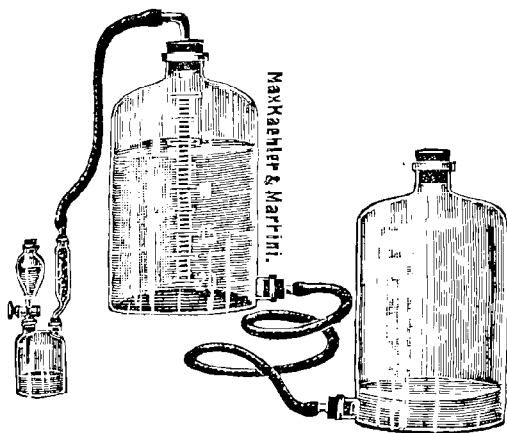


Fig. 3.

volume du gaz, on rétablit le niveau au moyen du deuxième flacon.

Recherche de la saccharine et de la saponine dans les limonades gazeuses.

— M. FREHSE (*Journal de pharm. et de chimie* du 1^{er} juillet 1899). — M. Blarez a examiné les limonades gazeuses vendues à Bordeaux (1). M. Frehse a fait le même travail à Lyon ; il a soumis à l'analyse des limonades provenant des 31 fabricants de cette ville, et il a constaté que, chez 27 d'entre eux, les limonades étaient édulcorées avec du saccharose. 4 seulement emploient la saccharine ; l'un d'eux se sert de glucose additionné de saccharine ; 2 remplacent une partie de saccharose par de la saccharine, et le quatrième se sert exclusivement de saccharine pour sucrer ses limonades.

Il est bon de faire observer que, généralement, on trouve une petite quantité de sucre de canne dans les limonades saccharinées ; cela tient à ce que la saccharine est le plus ordinairement vendue aux fabricants sous forme d'un sirop sacchariné, qui leur est présenté sous le nom d'*extrait concentré de canne*.

S'il n'y a qu'un petit nombre de fabricants qui édulcorent leurs limonades avec la saccharine, c'est que ce produit chimique donne aux liquides un arrière-goût désagréable, persistant plus

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 274.

longtemps que la saveur du sucre ; d'autre part, la saccharine n'est soluble qu'à l'état de combinaison alcaline ; or, la limonade étant nécessairement acide, l'alcali ajouté à la saccharine neutralise l'acidité de la limonade et la saccharine insolubilisée donne au liquide une opalescence très prononcée ; elle finit même par se précipiter, et cette circonstance impose au chimiste qui analyse une limonade gazeuse l'obligation de ne pas négliger d'agiter les bouteilles avant toute opération, de manière à mêler le précipité au liquide.

La fraude est facile à reconnaître par la densité de la limonade, qui doit être à peu près de 1.039, et par la déviation polarimétrique après interversion.

Il existe encore une fraude que commettent les fabricants de limonade ; elle consiste à ajouter au liquide une petite quantité de saponine, dans le but d'obtenir la mousse persistante que réclame le consommateur.

Il est facile de déceler la présence de la saponine, car, après la séparation de l'acide carbonique, une simple secousse, donnée à la bouteille, produit une mousse persistante, ce qui n'a pas lieu avec les limonades ordinaires. Quant à l'analyse chimique, elle est rendue très difficile par la présence du sucre et de l'acide tartrique ; l'un des procédés de recherche de la saponine consiste à la transformer en sapogénine à l'aide d'HCl ; mais ce procédé est incertain, parce que les saponines du commerce sont loin d'être identiques et que beaucoup d'entre elles ne donnent pas de sapogénine.

La précipitation de la saponine par le sous-acétate de plomb et sa mise en liberté par l'hydrogène sulfuré ne réussissent pas, parce que le sulfure de plomb passe à travers le filtre.

Quant à l'épuisement de la limonade par plusieurs lavages, il est impossible, la saponine produisant, avec tous les liquides employés, une émulsion persistante.

La fermentation, qui permettrait de se débarrasser du sucre, ne peut non plus être employée, parce qu'elle serait entravée par la saponine.

Le procédé que recommande M. Frehse consiste à évaporer la limonade et à reprendre la masse pâteuse par l'éther acétique ; celui-ci est filtré et évaporé, et l'opération, qu'on répète au besoin, laisse un résidu qui donne : 1° avec SO^4H^2 concentré, une couleur rouge violet ; 2° par ébullition avec HCl, un précipité de sapogénine, qu'accompagne généralement une odeur de bois de cèdre. Ces réactions, avec la mousse, peuvent être considérées comme caractéristiques de la saponine.

Recherche de l'alcaptonc dans l'urine. — M. DENIGÈS (*Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux* de juin 1899). — On reconnaît la présence de l'alcaptonc dans l'urine par les trois

réactions suivantes : réduction du nitrate d'argent ammoniacal ; coloration spontanée de l'urine, lorsqu'elle est exposée à l'air après alcalinisation ; inactivité optique.

Ce dernier caractère n'a aucune signification lorsque l'urine contient du sucre.

Quant à la réaction qui consiste dans la coloration de l'urine au contact de l'air, elle est due à une oxydation ; M. Denigès a donc pensé qu'il serait facile de la rendre plus vive en recourant à l'action d'un oxydant (persulfate d'ammoniaque, oxyde puce de plomb, peroxyde de manganèse).

Il prend 10 à 12 cc. d'urine, qu'il additionne de 0 gr. 50 à 1 gr. d'oxyde puce de plomb et de 2 à 4 gouttes de lessive des savonniers ; il agite et il filtre ; lorsque l'urine ne contient pas d'acétophène, le filtratum reste jaune ; lorsqu'elle renferme de l'acétophène, la couleur du filtratum varie du rouge clair au rouge foncé, selon la proportion de ce produit.

Si l'on se sert de peroxyde de manganèse, on en prend les mêmes quantités que celles indiquées pour l'oxyde puce, et la coloration obtenue tire sur le brun.

Avec le persulfate d'ammoniaque, dont on prend la grosseur d'un pois, la teinte obtenue est analogue à celle que donne le peroxyde de manganèse.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

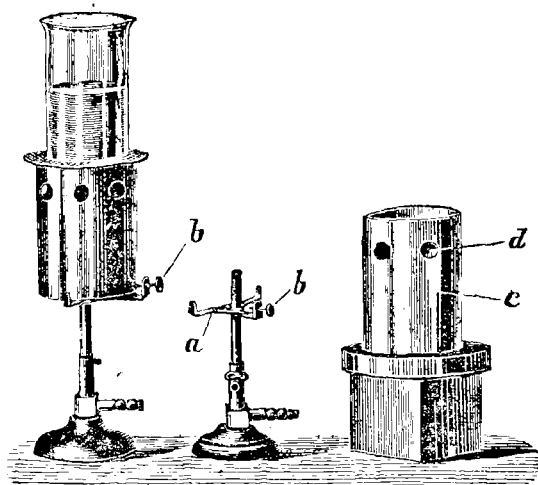
Titration de l'eau oxygénée. — M. LAMBOTTE (*Journ. de pharm. d'Anvers* de juillet 1897). — M. Lambotte signale et approuve le procédé qu'a publié M. Deroide dans ce *Recueil* (p. 292) et qui consiste à titrer l'eau oxygénée au moyen du permanganate de potasse ; il fait seulement remarquer que cette méthode ne saurait convenir pour titrer une eau oxygénée qui serait additionnée d'alcool et de glycérine, comme l'a recommandé M. le D^r Huguet.

Nouveau dispositif pour brûleurs Bunsen. — M. le D^r E. STEIGER (*Chem. Zeit.*, 1897, p. 668). — Ce nouveau dispositif donne au bec Bunsen un emploi plus pratique, sans gêner en quoi que ce soit ses autres fonctions.

A la cheminée du brûleur se trouve fixé un trépied dont les trois branches sont relevées à leur extrémité ; l'une de celles-ci possède une vis, qui a pour but de fixer une cheminée cylindrique *c* ; cette dernière est ouverte aux deux bouts et possède, à sa partie supérieure, un certain nombre de trous, destinés au pas-

sage des gaz de la combustion, lorsque l'on chauffe un vase, comme le montre la figure 4.

Ce dispositif peut être adapté sur tous les brûleurs Bunsen, et



il est appelé à rendre de très grands services dans les laboratoires, car son emploi est très pratique.

H. C.

Nouvel appareil d'extraction. — M. le D^r TRAUGOTT GUNTER (*Chem. Zeit.*, 1897, p. 169). — L'auteur emploie un appareil pour faire cinq extractions à la fois, qu'il a fait installer au laboratoire de Giessen. Il se compose d'une partie inférieure A en fer à cornière, constituée par quatre pieds et par un cadre rectangulaire R ; la partie horizontale du fer à cornière forme, dans ce cadre, un point d'appui pour supporter un carton d'amiante sur lequel se placent les récipients d'extraction. Ce carton est, en outre, soutenu dans sa largeur par des traverses en fer q^1, q^2, q^3, q^4 , rivées entre chacun des appareils. Cette disposition permet d'éviter la déformation du carton d'amiante par le poids qu'il a à soutenir. On peut également remplacer ce dernier par une toile métallique qui peut supporter cinq boîtes en zinc à niveau constant, pour chauffer au bain-marie chaque appareil.

Pour plus de stabilité, des traverses également en fer à cornière sont rivées aux extrémités inférieures des pieds, qu'elles dépassent d'une certaine longueur.

Entre les pieds, et sous le cadre R, se trouve un tube pour la conduite du gaz g , sur lequel est appliqué, pour chaque appareil, un petit brûleur avec robinet f^1 à f^5 . Chaque robinet possède un système à étincelle pour faciliter l'allumage.

Le tube de conduite du gaz peut être disposé pour pouvoir être élevé ou abaissé à volonté.

De chaque côté du pied A, sont rivées deux règles en fer

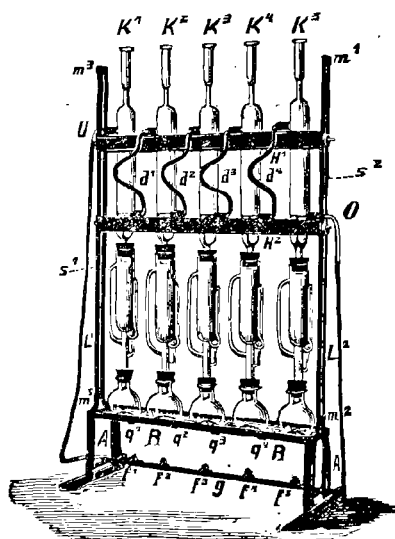


Fig. 1.

L¹ et L² d'environ 90 centimètres de hauteur. Chacune de ces règles est formée de deux parties, qui laissent entre elles une échancrure S¹ et S² et sont consolidées par des petites plaquettes métalliques m¹, m², m³, m⁴. Dans les échancrures des règles L¹ et L², et entre celles-ci, se trouvent deux fortes pièces de bois H¹ et H² d'environ 50 centimètres de longueur sur 6 de largeur et 3 d'épaisseur, pouvant manœuvrer dans le sens de la hauteur.

Ces pièces de bois, dont l'une est représentée par

la figure 2, sont coupées dans leur longueur en deux parties a et b et sont munies de trous circulaires de 10 en 10 centimètres, ayant 5 centimètres environ de diamètre et à cheval sur le trait de coupe. Chacune des moitiés est assujettie à l'autre avec des vis de bois h, h. Les trous servent de support aux réfrigérants à retour, K¹, K², K³, K⁴, K⁵ (fig. 1) et leur grandeur est telle que ceux-ci peuvent s'y mouvoir facilement. Sur les moitiés a des pièces de bois se trouvent fixés, au moyen de vis, des coins métalliques W¹ et W²; à ceux-ci sont fixés les coussinets f¹ et f², qui glissent dans les échancrures S¹ et S² et empêchent les pièces de bois de tourner autour de leur axe horizontal, assurant ainsi la position verticale des ouvertures 1, 2, 3, 4, 5. Des vis K¹ et K² (fig. 2), munies d'écrous m¹ et m², permettent de fixer les pièces

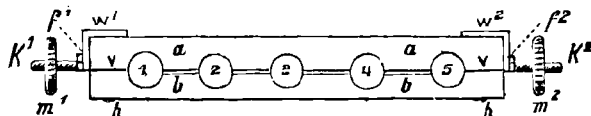


Fig. 2.

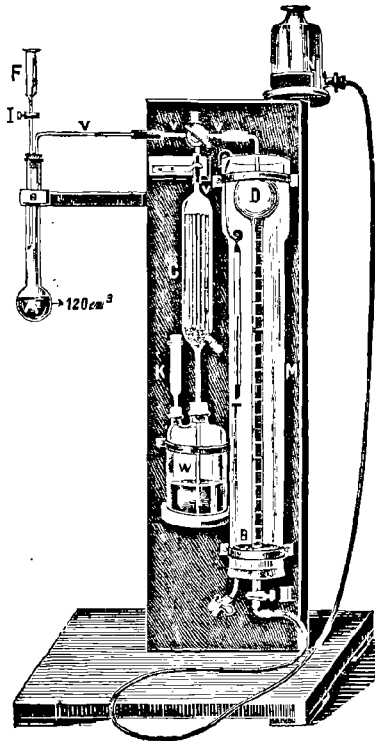
de bois H¹ et H² à telle hauteur qu'on le désire sur les règles L¹ et L².

Les réfrigérants en verre et à retour sont réunis ensemble au moyen de tubes en caoutchouc d¹, d², d³, d⁴, lesquels sont choi-

sis d'une longueur telle qu'ils permettent de soulever les réfrigérants chacun séparément, dans le but de les séparer ou de les réunir aux ballons d'extraction. L'entrée de l'eau se fait par O et la sortie est en U.

L'appareil est disposé pour pouvoir employer des ballons de 150 ou de 300 cc. de capacité. Il est léger, très stable et facilement transportable. II. C.

Appareil pour la détermination volumétrique du carbone dans les fers et les aciers. — MM. Ed. DONACH et W. EHRENHOFER (*Chem. Repertorium*, 1897, p. 156). — La détermination du carbone dans les fers et les aciers présente un grand intérêt pour le métallurgiste, et beaucoup de méthodes ont



été imaginées pour arriver à ce but d'une façon pratique. La plus exacte est, sans contredit, celle de Wiborgh, qui consiste à déterminer le carbone en le transformant en acide carbonique dont on mesure le volume ; toutefois, l'appareil utilisé par ce savant, pour arriver à ce but, était loin d'être parfait et présentait différents inconvénients. MM. Lunge et Marchlewoky ont transformé cet appareil, qui avait déjà été modifié par Reis, de façon à rendre son emploi plus pratique dans les mines, tout en déterminant le carbone avec une précision absolue. Il se compose d'un petit ballon d'attaque A, d'une contenance de 120 cc., dont le col a une longueur de 15 centimètres sur 22 millimètres de diamètre ; il est en communication avec

les appareils d'absorption et de mesure par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies II.

Le tube mesureur possède, à sa partie supérieure, une boule D, dont la capacité est de 100 cc. ; il est divisé lui-même en dixièmes de cc. et contient 70 cc.. Un manchon en verre l'entoure de tous côtés, et, dans celui-ci, circule un courant d'eau pour équilibrer la température du gaz. C est un récipient d'absorption, W un

récipient contenant de la lessive de potasse, N un flacon de niveau.

La quantité de fer à employer pour un dosage est de 4 gr. pour une teneur en carbone supposée de 0,3 à 1 p. 100 ; de 1 gr. pour 1 à 2 p. 100 ; de 0 gr. 5 pour 2 à 3 p. 100 ; au-dessus de 3 à 5 p. 100, on doit prendre de 0 gr. 3 à 0 gr. 2 de fer. Sur chaque demi-gramme de cette substance, on verse 5 cc. de solution saturée de sulfate de cuivre, dans laquelle on projette de temps en temps quelques petits cristaux de ce sel, pour aider à la séparation du carbone. L'appareil mesureur est rempli d'eau au moyen du flacon de niveau N, et celui d'absorption de la solution de potasse caustique.

On ajoute à la solution cuivrique, pour 0 gr. 001 de carbone supposé, 2 gr. d'acide chromique cristallisé, et on fait couler par l'entonnoir placé sur le ballon d'attaque, 100 parties de SO_4H^2 concentré et 20 parties d'eau ; puis on conduit l'opération de la manière habituelle.

L'eau suffit amplement pour la manœuvre de cet appareil, mais on peut, pour plus d'exactitude, la remplacer par du mercure.

H. C.

Réactions de quelques sels en solutions non aqueuses. — M. NAUMANN (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1899, p. 999). — *Bichlorure de mercure* en solution dans l'éther, le benzonitrile, l'éther acétique, le benzol, l'acétone.

L'hydrogène sulfuré sec précipite, dans les cinq véhicules ci-dessus, un corps jaune, qui a pour formule 2Hg S , Hg Cl^2 .

Le gaz ammoniac, dans le benzonitrile, donne un précipité de composition Hg Cl^2 , Az H^3 ; dans l'éther acétique et l'acétone, le précipité a comme composition Hg Cl^2 , 2Az H^3 .

Le protochlorure d'étain précipite toujours du sous-chlorure de mercure.

Le nitrate d'argent, dans le benzonitrile, donne un précipité de chlorure d'argent, tandis que le nitrate de mercure $\text{Hg}(\text{Az O}^3)^2$ passe en solution.

Dans le benzonitrile, le cuivre, le zinc, l'aluminium, l'étain, rapidement, le magnésium, le fer, l'antimoine, le bismuth, le nickel, le plomb, lentement, précipitent un mélange de mercure et de sous-chlorure de mercure. L'arsenic, l'or et le platine n'ont aucune action. Dans la solution d'éther acétique, le cuivre, le zinc, le bismuth, le magnésium, l'antimoine, le plomb, donnent aussi du mercure et du calomel. L'or, le platine, le nickel, le cobalt, l'arsenic n'ont aucune action. Dans les solutions dans l'acétone, les métaux, y compris le nickel, agissent de la même façon, sauf le platine, l'or et l'arsenic, qui sont sans aucune action.

L'auteur a aussi fait des expériences sur des solutions de chlorure de cuivre et de nitrate d'argent dans divers dissolvants,

Les réactions sont assez souvent les mêmes qu'en solution aqueuse ; mais à cause des différences de solubilité provenant de la nature du dissolvant, elles se manifestent différemment : ainsi une solution de sulfocyanure de potassium dans la pyridine et uné de nitrate d'argent dans la pyridine donnent un précipité de nitrate de potasse, qui, en solution aqueuse, n'a pas lieu, parce qu'il est soluble dans le véhicule. C. F.

Examen critique des méthodes de dosage de l'acide salicylique. — MM. W. FRESENIUS et L. GRUNHUT. (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 292). — Les auteurs ont examiné successivement les trois méthodes proposées pour ce dosage.

1^o *Extraction au chloroforme.* — Pour contrôler cette méthode, ils ont employé du salicylate de soude, dont ils ont vérifié la pureté par le dosage de la soude. En employant 0 gr. 3017 de ce sel, dissous dans 30 cc. d'eau acidulée par SO^3H^2 , et agitant à 3 reprises avec 25 cc. de chloroforme, l'acide salicylique est complètement enlevé.

Les 4 extraits chloroformiques, réunis, sont lavés avec un peu d'eau, évaporés à basse température, puis le résidu est séché à l'étuve ;

On obtient p. 100 après 1 heure de dessiccation.	88.5
« « « « 5 heures	84
« « « « 7 «	13.8
« « « « 94/2	81.2

alors que théoriquement on doit avoir 86.2 p. 100. L'acide salicylique est donc volatil, et la méthode incertaine. Quand on emploie, comme liquide extracteur, un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il y a moins d'écart dans les pesées, mais le procédé est incommode et présente à peu près les mêmes incertitudes. Ces résultats concordent avec les observations d'Oechsner de Coninck sur la volatilité de l'acide salicylique ; d'après ce savant, l'acide salicylique se volatilise vers 80-85 degrés.

2^o *Méthode iodométrique proposée par Messinger et Vortmann.* — Cette méthode est basée sur l'action que l'iode exerce sur les solutions alcalines des phénols. Il se forme, dans le cas de l'acide

salicylique, le corps $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}$ $\begin{cases} \text{OI} \\ \text{COOK} \end{cases}$. Pour le dosage, on ajoute un

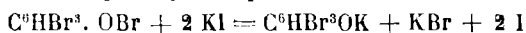
petit excès d'une solution titrée d'iode à la solution alcaline d'acide salicylique chauffée vers 50-60 degrés. On acidule ensuite par SO^3H^2 étendu ; il se forme un précipité rouge-vif, qu'on filtre après avoir amené le liquide à un volume connu. On titre l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude dans la liqueur filtrée. Si l'on admet que la constitution du précipité est celle que nous avons donnée, 4 atomes d'iode correspondent à une molécule d'acide

salicylique. Récemment, Vortmann a attribué à ce précipité la composition $C^6H^2I^2 \begin{matrix} \swarrow OI \\ \searrow COOK \end{matrix}$, exigeant 6 atomes d'iode. Les au-

teurs ont fait 5 essais en admettant 6 atomes d'iode. En opérant sur 1 gr. de salicylate de soude, devant contenir 86.23 p. 100 d'acide salicylique, les résultats oscillèrent entre 86.23 et 92.70. Il résulte donc de ces essais que la méthode de Vortmann ne peut donner de résultats satisfaisants. Les différences constatées proviennent sans doute de la composition variable du précipité iodé. Il serait même intéressant de vérifier les méthodes analogues proposées par les mêmes auteurs pour doser le phénol, le thymol et le β naphthol.

3° *Titrage par le brome (Fr. Freyer)*. — En ajoutant de l'eau de brome à une solution d'acide salicylique, il se forme un bromure de tribromophénol (précipité blanc jaunâtre insoluble) C^6HBr^3OBr .

Si l'on ajoute alors de l'iodure de potassium, non seulement le brome en excès déplace la quantité d'iode équivalente, mais aussi le brome fixé à l'hydroxyle du phénol.



On voit que finalement il ne faut que 6 atomes de brome pour 1 molécule d'acide salicylique. Pour avoir de bons résultats, il faut un excès de brome d'environ 100 p. 100. Au lieu d'eau de brome, Freyer emploie le mélange beaucoup plus stable de bromure de potassium et de bromate de potasse, qui dégage du brome par addition de HCl. La solution doit contenir 1 gr. 7 de bromate et 6 gr. de bromure par litre. Avec 100 cc. de cette solution, on peut doser de 0 gr. 02 à 0 gr. 04 d'acide salicylique.

Les auteurs ont fait des essais avec des quantités plus considérables d'acide salicylique et des solutions de bromure et de bromate plus concentrées. Freyer fait remarquer que l'on ne doit ajouter l'empois d'amidon qu'au moment où la solution colorée par l'iode est déjà presque incolore.

Avant de commencer les essais, on établit le titre de la solution de bromure-bromate. Les résultats concordent avec les chiffres théoriques.

Dans le cas où l'on aurait à analyser des médicaments contenant du salicylate de soude et de l'amidon, il ne faudrait pas faire de solution aqueuse, mais traiter le produit par l'alcool à 90°. On amène à un volume déterminé, on filtre et on emploie une partie aliquote pour l'analyse.

La méthode ne peut s'appliquer au dosage direct de l'acide salicylique dans le vin, à cause des autres substances qui agissent sur le brome. Dans ce cas, il faut rendre le liquide alcalin, concentrer, aciduler et épuiser par un mélange d'éther et d'éther de pétrole. La solution obtenue est agitée avec de l'eau alcaline,

qui s'empare de l'acide salicylique. On fait le dosage sur la solution ainsi obtenue.

Les auteurs ont aussi examiné la méthode colorimétrique par le perchlorure de fer, mais ce procédé n'est applicable que pour des quantités d'acide salicylique inférieures à 2 milligrammes.

J. W.

Recherche du caramel dans les vinaigres et les alcools. — MM. C. A. CRAMPTON et F. D. SIMONS (*Journ. of american chem. Society*, 1899, p. 355). — Deux méthodes sont généralement recommandées pour cette recherche : 1^o L'action réductrice du caramel sur la liqueur de Fehling; 2^o la précipitation de la matière colorante par la paraldéhyde. Ces deux méthodes n'ont pas donné aux auteurs toute satisfaction et ils recommandent la suivante : Si l'on agite un vinaigre ou un alcool, colorés naturellement, avec de la terre à foulon, la matière colorante n'est que très légèrement modifiée, tandis qu'au contraire les mêmes liquides, colorés artificiellement avec du caramel, abandonnent à la terre à foulon la majeure partie de leur coloration. Si, par conséquent, on compare, avant et après le traitement, ces liquides colorés au colorimètre, on peut déterminer avec beaucoup d'exactitude la matière colorante. La marche d'un essai est la suivante : 35 gr. de terre à foulon sont ajoutés à 50 cc. du liquide à essayer ; le mélange est placé dans une fiole bouchée, et, après agitation, on laisse en contact pendant au moins une heure ; puis on filtre. On examine ensuite au colorimètre. Un second examen, sur le liquide tel quel, permet de se rendre compte de la proportion de matière colorante absorbée. On peut aussi comparer les résultats avec un liquide type (vinaigre ou alcool) coloré naturellement.

Cet essai, appliqué au vinaigre de cidre, donne les mêmes résultats que ceux énoncés précédemment, c'est-à-dire que, lorsqu'il est traité par la terre à foulon, sa couleur naturelle n'est presque pas influencée, tandis que, si on l'additionne de caramel et qu'on le traite ensuite par la terre, sa coloration additionnelle disparaît et la couleur primitive reste seule. De l'acide acétique, amené avec de l'eau à la concentration du vinaigre ordinaire et coloré également avec du caramel, puis traité par la terre à foulon, est entièrement décoloré ou ne possède plus qu'une très légère coloration.

H. C.

Recherche de l'acide urochloralique dans l'urine après absorption d'hydrate de chloral. — M. D. VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1899, p. 377). — La méthode de recherche de l'acide urochloralique est fondée sur les réactions ci-après :

L'acétate de plomb précipite dans l'urine l'acide urochloralique à l'état de sel de plomb.

SO³H² à froid ou faiblement chauffé décompose l'urochloralate de plomb, avec formation de sulfate de plomb et mise en liberté d'acide urochloralique. Le liquide filtré, renfermant l'acide urochloralique, étant soumis à l'ébullition, l'acide se dédouble en alcool trichloréthylque et acide glycuronique.

Le liquide contenant l'alcool trichloréthylque donne, avec l'hydrogène naissant produit par le zinc, de l'alcool éthylique ; le liquide qui contient l'alcool éthylique étant traité par un excès de carbonate de soude, pour précipiter le zinc, donne, à la distillation sur la chaux, de l'alcool éthylique facile à caractériser.

A. D.

Recherche de l'eau ajoutée au lait. — M. A. G. WOODMAN (*Journ. of american chem. Society*, 1899, p. 503). — Cette méthode de recherche est basée sur la densité du petit-lait. L'auteur opère de la façon suivante : 100 cc. de lait, à la température d'environ 20 degrés, sont mélangés soigneusement avec 2 cc. de solution d'acide acétique à 25 p. 100 (D = 1.035) ; ce mélange est placé dans un récipient qu'on couvre avec un verre de montre et qu'on chauffe dans une étuve dont la température est maintenue à 70 degrés ; on laisse vingt minutes, pendant lesquelles la température du lait arrive à 65 degrés. Au bout de ce temps, le récipient est placé dans un bain d'eau glacée, et on l'y laisse une quinzaine de minutes, puis l'on filtre sur un filtre de papier plissé et sec, en ayant soin de faire repasser les premières portions filtrées, qui sont toujours troubles. Le filtratum est amené à la température exacte de 15 degrés, puis sa densité est déterminée au moyen d'une balance de Westphal.

La densité moyenne du petit-lait provenant d'un lait normal est de 1.029 environ. Cette densité diminue d'environ 0.035 pour une addition de 40 p. 100 d'eau ; de 0,0056 pour une addition de 20 p. 100 ; de 0,0076 pour une addition de 30 p. 100 ; de 0,0094 pour une addition de 40 p. 100 et de 0,0105 pour un mouillage de 50 p. 100.

H. C.

Nouveau mode d'essai des sels de cocaïne. — M. le Dr G. L. SCHAEFER (*The Chemist and Druggist* 1899, p. 591). — L'auteur a remarqué que le chromate de cocaïne est plus soluble dans l'eau que les chromates des autres alcaloïdes de la coca. Le premier se dissout dans le rapport de 1 à 500, les seconds, dans le rapport de 1 à 5000. Il a basé sur ce fait la méthode suivante, pour vérifier la pureté d'un sel de cocaïne : Dissoudre 0 gr. 05 de chlorhydrate dans 20 cc. d'eau distillée mélangée avec 5 cc. d'une solution à 3 p. 100 d'acide chromique et additionner ce mélange de 5 cc. d'une solution d'HCl à 10

p. 100. L'essai doit se faire à la température de 15 degrés. Si le chlorhydrate de cocaïne est pur, on obtient une solution parfaitement limpide; dans le cas contraire, elle est plus ou moins trouble, suivant la proportion des autres alcaloïdes de la coca.

H. C.

BIBLIOGRAPHIE

La pratique du maltage, par Lucien Lévy, 1 vol. de 247 pages avec 53 figures. (G. Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 7 fr -- L'auteur a résumé dans cet ouvrage les leçons qu'il a professées à l'Institut des fermentations de l'Université nouvelle de Bruxelles, en 1897-98. La première partie est consacrée à l'étude des matières premières nécessaires au maltage en distillerie et en brasserie. La seconde partie comprend l'étude théorique et pratique du maltage.

Dans la première partie, il étudie successivement les grains au point de vue morphologique, au point de vue de la différenciation des espèces et des variétés, au point de vue de leur composition chimique, et au point de vue de leur choix en vue d'un bon travail de maltage.

La deuxième partie est consacrée successivement à l'étude des diverses phases du maltage : 1^o le magasinage, la manutention et le nettoyage des grains ; 2^o la trempe ; 3^o la germination ; 4^o le séchage et la conservation du malt.

Il consacre, enfin, un chapitre important aux méthodes d'analyse usitées en malterie.

Cet ouvrage est un exposé clair et complet de toutes nos connaissances sur le maltage, et nous ne doutons pas qu'il ne puisse rendre les plus grands services ainsi bien aux industriels qu'aux chimistes s'occupant de maltage, de brasserie et de distillerie. Nous devons féliciter M. Lévy de cette étude, dans laquelle il a su si fructueusement allier l'enseignement de la science à celui de la pratique.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

NÉCROLOGIE

A. Terreil. — La science chimique vient de faire une perte cruelle en la personne de M. Terreil, décédé à Paris, le 30 juin 1899. — M. Terreil (Claire-Auguste) était né à St-Denis (Seine) le 9 mai 1828. Nommé aide-naturaliste de la chaire de chimie inorganique au Muséum d'Histoire naturelle de Paris le 1^{er} décembre 1851, il fut chef des travaux chimiques, depuis la fondation au Muséum, en 1864, des laboratoires de chimie pratique (enseignement des Hautes-Etudes, laboratoire Frémy). On peut évaluer à 2.000 environ, le nombre des jeunes chimiste qui, sous

son habile direction, firent leurs premiers pas dans notre admirable science. M. Terreil fut chargé, pendant l'année scolaire 1868-69, de conférences et de manipulations spéciales aux élèves agronomes-instituteurs. C'est avec un talent de praticien érudit et une précision extraordinaire qu'il fit, pendant de longues années, aux élèves du Muséum ses intéressantes conférences sur la chimie analytique. Il fut vice-président de la Société Chimique en 1881, et nombreux sont les mémoires scientifiques qu'il présenta à cette Société. Ses communications à l'Institut ou à la Société chimique s'élevèrent au nombre de 67. Il est l'auteur d'un ouvrage très apprécié sur la pratique des essais au chalumeau ; sa part de collaboration fut très grande dans l'œuvre monumentale entreprise par Frémy sous le titre d'*Encyclopédie chimique*. Un de ses nombreux livres, le plus intéressant, quoique trop peu répandu, est le *Guide du Chimiste*, qu'il publia en 1885 avec la collaboration de Frémy.

L'existence du maître vénéré à la mémoire de qui nous rendons un dernier hommage de reconnaissance et d'affection a été une vie de devoir et d'abnégation. N'avons-nous pas tous, présentes à la mémoire, son inépuisable bonté, son extrême douceur et la patience inlassable avec laquelle il nous prodiguait ses savants conseils ? M. Terreil avait été nommé Officier de l'instruction publique en 1885 et fait Chevalier de la Légion d'honneur le 1^{er} janvier 1898. Bien tardives récompenses d'une vie pleine de dévouement et de modestie.

CUNIASSE.

Concours pour la nomination d'un professeur à l'École des industries agricoles de Douai. — Un arrêté de M. le Ministre de l'Agriculture du 24 août 1899 décide qu'un concours sera ouvert à Paris, le lundi 23 octobre 1899, pour la nomination d'un professeur de physique et de chimie à l'École nationale des industries agricoles de Douai.

Ce concours comporte cinq épreuves, dont la première est une épreuve écrite portant sur une question de chimie générale, pour laquelle il est accordé trois heures et qui doit être traitée sans le secours d'aucun livre.

Pour la deuxième épreuve, les candidats font un exposé raisonné du programme du cours.

La troisième consiste en une leçon d'une heure, après trois heures de préparation, sur une question du cours de physique, sans le secours de livres ni de notes.

La quatrième épreuve est une leçon d'une heure, après vingt-quatre heures de préparation, sur une question de chimie agricole ou de chimie appliquée aux industries agricoles.

La cinquième épreuve consiste en épreuves pratiques (analyse qualitative et quantitative, emploi des instruments en usage dans le cours).

Les demandes doivent être adressées avant le 13 octobre, sur papier timbré, au ministère de l'Agriculture (1^{er} bureau, enseignement agricole). Les candidats doivent justifier qu'ils sont français ou naturalisés et qu'ils ont satisfait à la loi militaire ; ils doivent produire un extrait de leur casier judiciaire, une note sur leurs titres et leurs travaux scientifiques et leurs connaissances en langues étrangères, dont l'ensemble comptera pour un nombre de points à déterminer (non supérieur à 10).

Chaque candidat devra joindre aux documents énumérés ci-dessus le programme sommaire du cours tel qu'il le conçoit.

Aucun candidat ne sera nommé s'il n'a obtenu les deux tiers au moins du maximum des points.

Le cours comprend trois leçons par semaine ; le traitement du début est de 3.000 francs.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 21 mars au 22 avril 1899 (1).

- 287.105. — 22 mars 1899. — **Künstner**. — Procédé pour transformer directement en poudres les solutions aqueuses concentrées ou les matières sirupeuses anhydres.
- 287.180. — 24 mars 1899. — **Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrication**. — Procédé de production d'un acide dinitrochlorobenzine-sulfonique.
- 287.232. — 27 mars 1899. — **Projahn**. — Procédé pour la préparation d'anhydrides alcalins ou alcalino-terreux, de carbonates alcalins et d'aluminates.
- 287.460. — 1er avril 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline**. — Procédé pour la fabrication d'un acide p-diamidophénylaminésulfocarbonique.
- 287.571. — 6 avril 1899. — **Schwickerath**. — Nouveau procédé pour séparer la nucléine de la levure et la combiner avec le fer, l'argent et le mercure, sous forme de composés solubles dans l'eau.
- 287.795. — 13 avril 1899. — **Charlopin**. — Production indéfinie d'oxygène pur par un poids invariable d'acide chlorhydrique constamment régénéré.
- 288.030. — 20 avril 1899. — **Dalinot**. — Procédé de fabrication des cyanures alcalins.
- 288.049. — 20 avril 1899. — **Société Achengesellschaft für Treberg Trocknung**. — Nouveau procédé de purification de l'acide pyroligneux brut.
- 288.127. — 22 avril 1899. — **Pieper**. — Perfectionnement dans le procédé de fabrication du chlore d'après Deacon et dans les appareils employés à cet effet.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

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.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche des falsifications dans les superphosphates d'os.

PAR M. HENRI LASNE.

Les études auxquelles je me suis livré depuis de longues années sur la composition et les caractères microscopiques des phosphates m'ont amené à appliquer les données ainsi recueillies à la recherche des falsifications dans les superphosphates d'os. Sans discuter ici la question de valeur relative à attribuer à l'acide phosphorique d'après son origine, il suffit que les cours commerciaux des produits soient différents pour provoquer la fraude et, par suite, justifier l'étude actuelle ; d'autre part, la question se trouve souvent posée aux chimistes qui s'occupent des produits agricoles.

Tous les procédés empiriques ou basés sur un seul caractère, qui ont été proposés jusqu'à présent, ne peuvent pas conduire à une certitude. Tous seraient, d'ailleurs, très facilement tournés et mis en défaut par l'habileté des fraudeurs.

Les moyens de reconnaître sûrement l'addition de matières étrangères sont basés, d'une part, sur l'examen microscopique, de l'autre sur l'analyse chimique. Leur ensemble permet d'affirmer que le produit examiné est pur ou fraudé, de déterminer la nature, et, au moins approximativement la proportion des substances additionnelles.

Suivant le traitement auquel ils ont été soumis, les os donnent divers produits qu'on convertit finalement en engrais. Tantôt, ils sont pulvérisés plus ou moins grossièrement, après un simple dégraissage ; tantôt ils sont sciés, tournés, râpés, et les rapures sont également livrées aux fabricants d'engrais ; ces catégories constituent les *os verts*, et le produit de leur traitement par l'acide sulfurique prend le nom d'*os dissous*.

Les parties spongieuses sont traitées à l'autoclave, pour en extraire la majeure partie de la gélatine. Le résidu, contenant toute la matière minérale, est séché et broyé et prend le nom d'*os dégélatinés*. C'est au produit de leur traitement par l'acide sulfurique qu'on attribue plus spécialement le nom de *superphosphate d'os*. C'est le produit le plus abondant, et c'est de lui surtout que nous allons nous occuper.

Un autre traitement des os consiste à les faire digérer dans l'acide chlorhydrique étendu, ce qui dissout la matière minérale

et laisse l'*osséine*, qu'on transforme ensuite en gélatine. Le liquide chargé de phosphate, traité par un lait de chaux avec les précautions convenables, fournit le *phosphate précipité des os*, produit excellent, mais qui ne peut, à aucun titre, entrer dans la composition des superphosphates d'os.

Enfin, le noir animal épuisé est également transformé en superphosphate et prend le nom de *superphosphate de noir*.

Les os fossiles, tels qu'on les rencontre dans les *bone-beds*, ont perdu toutes les qualités des os d'animaux récemment abattus ; il en est de même, quoique à un degré moindre, des os semi-fossiles, qu'on recueille en grande abondance dans les Pampas. On ne peut donc appliquer, sans jouer sur les mots, le nom de *superphosphate d'os* aux produits qui en dérivent, et il y a intérêt à les distinguer.

Parmi les matières qu'on introduit en mélange dans les superphosphates d'os, nous citerons : le plâtre, les phosphates minéraux, les os calcinés (type La Plata), le phosphate précipité d'os, le phosphate précipité minéral, les déchets de fabrique de gélatine, tels que le marc de colle, les matières azotées, telles que le sang desséché, la viande broyée, le cuir et la corne torréfiés, les sels ammoniacaux, et surtout les résidus d'épuration du gaz (*crud-ammonia*).

En ce qui concerne le plâtre, sa présence peut n'être pas toujours due à une addition frauduleuse. En effet, la culture exige à tort des superphosphates d'os dont le titre soit voisin de 46 p. 100, tandis que les os dégelatinés donnent souvent un produit atteignant 48 et même 49 p. 100. Le fabricant se trouve, pour satisfaire à cette exigence, dans la nécessité d'ajouter une matière inerte, et le plâtre est tout indiqué dans le bassin de Paris.

La matière étant vendue au titre en acide phosphorique, cette addition est onéreuse pour le fabricant et n'a pour lui d'autre avantage que de favoriser l'obtention d'un produit d'apparence sèche. Il serait donc injuste d'imputer à fraude la présence du plâtre. Malheureusement, cette addition est, comme nous le verrons, une cause d'embarras pour les chimistes, et il est nécessaire, pour porter une saine appréciation, de reconnaître avant tout la présence ou l'absence du plâtre.

Nous allons passer successivement en revue les caractères offerts, d'abord par l'examen microscopique, puis par l'analyse chimique.

I. EXAMEN MICROSCOPIQUE

Le produit doit, d'abord, subir une préparation. Les quelques formes qu'il s'agit de distinguer, perdues dans la masse, seraient

à peu près méconnaissables, tandis qu'elles apparaissent nettement dans les résidus où l'on parvient à les rassembler. L'emploi des réactifs faibles est, pour cela, tout indiqué : Le citrate d'ammoniaque dissout seulement les parties que la fabrication a modifiées et qui, par suite, ayant perdu leur forme originelle, n'ont pas ici d'intérêt.

L'acide acétique très faible n'attaque pas sensiblement les produits minéraux, mais dissout assez facilement les os.

Enfin, l'acide chlorhydrique étendu dissout les phosphates minéraux, mais laisse inattaqués un certain nombre de minéraux qui peuvent être caractéristiques, et des débris organiques dont on peut aussi reconnaître l'origine.

Il convient d'opérer sur 10 gr. d'os ou 20 gr. de superphosphate.

Pour les os, on les traite par 300 cc. d'eau contenant 3 p. 100 d'acide acétique cristallisable, et l'on recommence à trois reprises, en décantant chaque fois et laissant plusieurs heures en contact ; pour les superphosphates, on délaie dans 300 cc. d'eau et l'on décante également à trois reprises, en laissant déposer au moins 10 minutes. Pour plus de sûreté, on recueille les eaux dans un vase intermédiaire, où il se produit un nouveau dépôt. On doit agiter avec une baguette revêtue d'un bout de caoutchouc, pour éviter de briser certains éléments figurés.

Cela fait, dans les deux cas, on ajoute au résidu 100 cc. de citrate d'ammoniaque ammoniacal à 400 gr. d'acide citrique par litre, et 100 cc. d'eau ; on agite et on laisse digérer jusqu'au lendemain ; on décante ; on ajoute à nouveau 50 cc. de citrate et 50 cc. d'eau et on abandonne à nouveau pendant plusieurs heures ; enfin, on lave à l'eau par décantation. Le résidu, recueilli dans une petite capsule, égoutté et séché, est passé au tamis 100 ; on pèse séparément le refus et la partie fine, ce qui fournit un élément d'appréciation, et on examine les deux fractions, la première à la loupe, la seconde au microscope dans une goutte de glycérine. On peut d'ailleurs, fixer la préparation dans le baume du Canada ; on devra, surtout si l'on veut photographier le résultat, agglomérer la poudre avec du copal et la tailler en plaque mince d'après la technique habituelle. C'est aussi le moyen d'examiner au microscope le refus du tamis 100, ce qui peut être utile dans quelques cas.

Il y a souvent intérêt à examiner le résidu laissé par l'acide chlorhydrique faible, qu'on obtient de la même façon en traitant jusqu'à épuisement la matière par une dissolution d'acide chlorhydrique à 5 p. 100 environ. Dans ce cas, tous les éléments

phosphatés ayant disparu, certains minéraux caractéristiques et certains débris organisés apparaissent plus nettement.

Quand on traite ainsi un superphosphate d'os *pur*, on trouve, dans le résidu abandonné par le citrate, des débris d'os, dont le centre est encore inaltéré et présente tous les caractères bien connus des os. Le plus souvent, la surface est profondément attaquée et transformée en phosphate bicalcique, qui entoure le fragment de houppes de cristaux radiés ; mais il faut ajouter qu'on y rencontre un grand nombre de débris accidentels : quartz, calcédoine, fragments de coke, de verre, de brique, etc.. Une fois familiarisé avec ces débris, l'observateur n'en est pas troublé : il ne les voit plus.

Le microscope dont on se sert doit pouvoir donner des grossissements de 30 à 600 diamètres : il est à peu près inutile d'aller plus loin et d'employer des objectifs à immersion, mais l'emploi de la lumière polarisée rend les plus grands services.

Voici quelques détails sur les caractères des différentes matières qui peuvent se trouver dans le mélange. Cette description, sans figures, ni photographies, ne peut être que sommaire. Il est nécessaire, d'ailleurs, si l'on veut être en état de formuler un avis avec certitude, d'opérer par comparaison, en examinant simultanément la matière qu'on croit reconnaître, après lui avoir fait subir la même préparation qu'au superphosphate.

Plâtre. — L'addition de ce produit étant faite, généralement, en même temps que celle de l'acide, on ne peut reconnaître le sulfate de chaux naturel de celui qui provient de la réaction ; mais on retrouve les minéraux insolubles qui accompagnent le plâtre en très faible proportion. Le *sulfate de baryte* est, à cet égard, tout à fait caractéristique ; on le reconnaît, dans la préparation, à sa forme cristalline, presque toujours d'une admirable netteté ; en outre, sa grande réfringence et ses couleurs de polarisation suffisent à le distinguer du quartz. Dans les préparations qu'on obtient avec les superphosphates plâtrés, ces petits cristaux de sulfate de baryte se rencontrent en assez grand nombre pour qu'il n'y ait aucun doute à conserver. Comme il sera dit plus loin, la constatation de l'addition du plâtre est indispensable à la saine interprétation des résultats de l'analyse chimique.

Phosphates minéraux. — Ici nous nous trouvons en présence d'une telle variété que de longues études sont indispensables pour reconnaître au microscope les différents types de phosphates naturels, même en s'en tenant aux produits commerciaux. Cependant, les caractères généraux du résidu insoluble au citrate sont notablement différents. Les esquilles d'os sont beaucoup moins

abondantes ; elles n'offrent pas de houppes de bicalcique aussi développées. Si l'on reconnaît de nombreux fragments de couleur foncée, non entourés de bicalcique, on devra suspecter le produit ; si quelques-uns de ces fragments, de forme ovoïde, offrent un léger liseré brillant, et surtout si, dans ce liseré brillant, il se forme une croix noire aux nicols croisés, la présence du phosphate minéral est à peu près certaine. Il faut alors, avant de conclure, rechercher des éléments figurés caractéristiques qui permettent de reconnaître la nature du phosphate employé au mélange.

D'un autre côté, les conditions de composition chimique que doivent remplir les phosphates minéraux, pour se prêter au mélange, éliminent beaucoup de provenances. Parmi celles qui remplissent le mieux le but, nous citerons la craie phosphatée du nord de la France et de la Belgique. Ces phosphates présentent des caractères morphologiques tellement bien tranchés que leur découverte au microscope se fait sans difficulté. Ils renferment, en effet, un grand nombre de foraminifères isolés, qui sont très facilement reconnaissables.

Ces petits organismes, composés de loges juxtaposées suivant des lois variables avec les espèces, sont généralement entourés d'une auréole en phosphate brillant. Cette auréole donne la croix noire aux nicols croisés. Le test fournit également cette croix d'une manière plus intense ; enfin, le remplissage intérieur est tantôt amorphe et brunâtre, tantôt transparent et donne souvent alors une croix noire. Ces différents caractères sont beaucoup plus nets, sur une plaque mince taillée, que sur une simple préparation dans la glycérine ou le baume du Canada. Néanmoins, dans ce cas, ces préparations sont toujours suffisantes et largement démonstratives. Il faut même se garder de conclure sur un petit nombre de témoins, car, dans une usine où l'on fabrique le superphosphate minéral avec du phosphate de la Somme, le superphosphate d'os reçoit toujours des poussières ou balayures qui pourraient induire en erreur. Mais, avec un peu d'habitude, cette erreur n'est pas à craindre, parce que, dès qu'il y a fraude, même en faible proportion, l'abondance des débris figurés ne laisse aucun doute.

Les phosphates du suessonien d'Algérie et de Tunisie sont moins faciles à déterminer d'une façon précise, parce que les foraminifères sont bien moins nombreux et généralement empâtés dans des rognons un peu plus volumineux, qui ne laissent pas paraître leur forme extérieurement. Dans ce cas, la réduction en plaque mince est le plus souvent indispensable. Dans ces phosphates, les débris d'os de poissons, et surtout de dents, sont, en

revanche, plus abondants que dans les craies de la Somme. Il est très facile de reconnaître les os de poisson des os de mammifères ; les canalicules et les ostéoblastes sont très différents. L'observation comparative en apprendra, à cet égard, plus que toutes les descriptions. Ces remarques permettent de décider en toute certitude sur la présence des phosphates d'Algérie.

Les phosphates de la Floride et de la Caroline pourraient également être employés. Les *hard-rock* sont trop riches et seraient, d'ailleurs, reconnus à leur structure concrétionnée. Ce sont surtout les *river-pebbles* qui pourraient être utilisés ; dans ces phosphates, se trouvent aussi de nombreux débris d'os et de dents de poissons, facilement reconnaissables. Ils offrent, en outre, cette particularité de présenter des *inclusions de quartz*, qu'on reconnaît facilement en plaque mince et qui suffisent à établir la preuve.

Les phosphates concrétionnés, tels que ceux du Lot, de l'Andalousie, du nord de l'Algérie, ont une structure qui se poursuit dans les plus menus fragments. La concrétion apparaît nettement, soit en lumière naturelle, soit en lumière polarisée, et leur présence se trouve ainsi décelée.

L'examen du résidu insoluble dans les acides minéraux peut aussi donner quelques indications : dans les os purs, il est nul ; mais, au cours de la fabrication, les produits ramassent toujours des poussières, parmi lesquelles se rencontre du quartz. La présence de certains éléments, tels que les différentes formes d'*acide titanique*, peut déceler l'addition de phosphate minéral. Le quartz lui-même, quoique sa présence soit constante, peut être utilisé à cause des inclusions qu'il renferme et dont la forme et la nature diffèrent selon l'origine. Mais on comprend combien ce dernier caractère est délicat et quelles hésitations on pourrait concevoir à l'appliquer autrement que comme indication ou confirmation.

Phosphate précipité. — L'examen microscopique ne permet pas de conclure avec assurance à l'addition du phosphate précipité. Nous avons vu, en effet, que ce produit (phosphate bicalcique) résulte de la fabrication même. Cependant, la forme cristalline du phosphate bicalcique obtenu par précipitation est différente de celle du phosphate bicalcique qui se produit dans la transformation en superphosphate. Le premier se présente en forme de petites aiguilles fusiformes, souvent bifurquées, tandis que le second est en houppes radiées. On peut donc espérer le reconnaître dans les produits légers de la lévigation, s'il a été additionné après coup ; mais, s'il a été mélangé avec les os et traité avec eux par l'acide sulfurique, il est toujours méconnaissable.

Produits divers. — On reconnaît encore, dans les résidus du

traitement soit au citrate, soit aux acides étendus, des débris organiques, parmi lesquels des fibres musculaires et des matières cornées. Ces substances existent dans les os qui ne sont jamais complètement débarrassés de chair et d'onglons. Leur présence ne peut donc pas donner lieu à une conclusion. Il n'en est pas de même des débris de poils et d'épiderme, qui ne se trouvent pas dans les superphosphates d'os purs. Leur présence dénote l'addition de résidus de la fabrication de la gélatine (*marcs de colle*). Sur ce point, il y a certitude. Les cendres d'os présentent toujours quelques parties incomplètement incinérées : on peut discerner de menues esquilles charbonneuses.

En résumé, l'examen microscopique permet généralement de reconnaître avec certitude :

- 1° Le plâtre minéral ;
- 2° Les phosphates minéraux ;
- 3° Les résidus de fabrique de gélatine.

On peut fixer ces résultats par la photographie, de manière à obtenir une pièce à conviction. (A suivre).

Détermination du point de fusion des corps gras.

PAR M. F. JEAN.

Le principe de la méthode imaginée par MM. Lesneur et Gronley repose sur le fait que les liquides présentent le phénomène de la capillarité, tandis que les solides ne le manifestent pas.

La détermination du point de fusion est faite comme suit :

Dans un tube de verre à parois minces de 75 millimètres de long sur 7 millimètres de diamètre, est ajusté un tube capillaire, ouvert aux deux extrémités, et dont le diamètre ne doit pas dépasser $\frac{3}{4}$ de millimètre ; on introduit dans le tube la matière à examiner, en quantité suffisante pour recouvrir l'extrémité inférieure du tube capillaire.

A l'aide de deux anneaux en caoutchouc, le tube est fixé sur un thermomètre, de façon que la partie inférieure du tube soit au niveau de la cuvette, et le tout est placé dans un gobelet de verre rempli d'eau froide, que l'on chauffe lentement, en agitant continuellement, jusqu'à ce que le corps fondu monte dans le tube capillaire. La température marquée à ce moment par le thermomètre est considérée comme le point de fusion du corps examiné.

Un autre procédé, indiqué pour ce même objet par M. Vandyver (1), a pour principe que la température de fusion est atteinte à l'instant même où le corps examiné, passant de l'état solide à

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 397.

l'état liquide, laisse une trace de son changement sur l'objet qui lui sert d'appui. Le dispositif indiqué par l'auteur consiste en une tige garnie, vers la partie inférieure, d'un anneau sur lequel peut glisser un second anneau à rebord. Entre les deux anneaux, se place une rondelle de papier à filtrer blanc, sur laquelle on dépose une parcelle de la substance à examiner. La tige se termine par un petit miroir qui fait avec elle un angle de 135° .

La partie supérieure de la tige est maintenue dans un bouchon fermant une grande éprouvette ; un thermomètre est placé dans le voisinage immédiat du corps. L'éprouvette est placée dans un vase contenant, suivant le cas, de l'eau, de la glycérine, de la paraffine, etc., que l'on chauffe et que l'on maintient en mouvement à l'aide d'un agitateur.

Le point de fusion est marqué très nettement par la tache qui se forme sur le papier et qui est réfléchi par le miroir.

Dans le cas où la substance sur laquelle on opère fait tache sur le papier à filtrer, à la température ordinaire, on se sert d'un morceau de verre mat.

L'auteur dit que les résultats qu'il a obtenus par cette méthode étaient concordants entre eux, les écarts maxima étant de $1/10$ de degré.

Récemment, M. Ed. Dowzard a décrit (1) une méthode pour la détermination du point de fusion, basée sur les faits suivants :

Si deux fils de platine, chargés à leur extrémité inférieure de graisse ou de cire et plongeant dans du mercure, que l'on chauffe graduellement, sont réunis aux deux fils d'une pile, sur le parcours de laquelle on a placé une sonnerie, aussitôt que la graisse ou la cire est fondue, le circuit est ouvert et la sonnerie fonctionne ; à cet instant, correspond le point exact de fusion.

La méthode indiquée par M. Dowzard est loin d'être nouvelle, car nous avons fait connaître, en 1892 (2), un appareil destiné au même usage et basé sur le même principe, qui offre la plus grande analogie avec l'appareil de M. Dowzard.

Il n'est pas inutile de rappeler que cette méthode n'est pas applicable à tous les corps gras, parce qu'il y a lieu de tenir compte de la conductibilité électrique que présentent certains corps gras, conductibilité qui actionne la sonnerie avant la fusion complète du corps gras qui recouvre le fil métallique.

Au Congrès international de chimie appliquée, qui s'est tenu à Bruxelles en 1894, M. Spinette a présenté un rapport très com-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 207.

(2) *Chimie analytique des matières grasses*.

plet sur les différents procédés proposés pour la détermination du point de fusion des corps gras et similaires. A l'occasion de ce rapport, nous avons fait connaître un procédé très simple, qui nous a paru répondre aux desiderata exposés par le rapporteur, M. Spinette.

Notre procédé consiste à faire, à l'extrémité d'un fil de platine, une petite boucle, analogue à celle dont on se sert pour les perles dans les essais au chalumeau, et à plonger cette boucle dans la matière préalablement fondue à une température voisine de son point de fusion. Dans le cas où la boucle ne serait pas complètement garnie par un seul trempage, il suffirait de laisser refroidir la prise d'essai, puis de la plonger une seconde fois, rapidement, dans la matière fondue.

La prise d'essai ayant été abandonnée pendant quatre heures à basse température, on enroule le fil de platine sur la tige d'un thermomètre de précision divisé en dixièmes de degré, de façon que la boucle coïncide avec la partie médiane de la cuvette du thermomètre et s'en écarte latéralement de quelques millimètres. On suspend le thermomètre dans un becherglass contenant de l'eau distillée récemment bouillie et froide, et on élève lentement la température du bain d'eau à l'aide d'un petit brûleur. On note, comme point de fusion initial, le degré thermométrique marqué au moment où la perle devient transparente sur les bords, et, comme point de fusion final, le degré correspondant à la limpidité parfaite de la perle formée par la matière. Le phénomène est facile à observer, car la matière fondue reste emprisonnée dans la boucle du fil de platine.

En prenant la moyenne des deux points de fusion observés, on a le point de fusion moyen de la matière.

On peut, lorsque la matière est trop colorée pour qu'on puisse observer la limpidité ou lorsqu'elle est formée de corps à points de fusion différents, faire, avec le fil de platine, une boucle en forme de 8 ouvert, que l'on plonge dans la matière fondue. La prise d'essai étant solidifiée, on ouvre la boucle avec précaution, de façon à obtenir un fil droit, sur lequel reste fixée, sur un des côtés du fil et à environ un centimètre de l'extrémité du fil, la matière sous forme d'un petit disque. On opère comme il a été dit plus haut, et l'on note, comme point de fusion, la température à laquelle la matière grimpe le long du fil et vient s'étaler à la surface du bain d'eau.

La détermination exacte du point de fusion a une grande importance, non seulement au point de vue scientifique, parce qu'elle permet de caractériser la pureté de certains corps et

même de les spécifier, mais encore au point de vue commercial, beaucoup de transactions ayant pour base ce point de fusion; c'est ainsi que les paraffines, les cires minérales, etc. ont des prix variables, suivant que leur point de fusion est plus ou moins élevé.

Analyse microchimique.

Par M. M.-E. Pozzi-Escot.

(Suite) (1)

PRINCIPALES RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES DES MÉTAUX

Lithium. — Le lithium peut être caractérisé à l'état de *phosphate* (par le phosphate de sodium); à l'état de *carbonate* (par le carbonate d'ammonium), et à l'état de *fluorure* (par le fluorure d'ammonium).

La précipitation par le phosphate de sodium donne de petits bâtonnets arrondis et en forme de losanges, parfois d'étoiles à quatre ou cinq rayons. Il est absolument nécessaire d'opérer à chaud.

Le carbonate d'ammonium donne de fines aiguilles et des frisures. La réaction n'est pas toujours caractéristique; il est bon, en outre, d'opérer avec des solutions concentrées.

Le fluorure d'ammonium donne des cubes incolores, parfois des rosettes rectangulaires d'assez grande dimension.

Ammonium. — On peut caractériser l'ammoniaque sous forme de *chloro-amidure mercurique*; la réaction est sensible, mais très peu caractéristique.

Le meilleur procédé consiste à provoquer la formation de *phosphate ammoniaco-magnésien*, cristallisé sous forme de X et cristaux hémimorphes appartenant au système rhombique.

On ajoute, pour cela, à la solution ammoniacale, du sulfate de magnésium et un peu de phosphate et de bicarbonate de sodium.

Sodium. — On peut caractériser le sodium par l'*acétate d'uranyle*, avec ou sans addition d'un sel de magnésium ou de zinc; par le *sulfate de bismuth* ou le *sous-nitrate de bismuth*, et par le *fluosilicate d'ammonium*.

L'*acétate d'uranyle* s'emploie en solution fortement acétique (on peut faire usage d'un autre sel d'uranium à condition de l'additionner d'acide acétique); il donne, avec les sels de sodium, des tétraèdres jaunes-verts bien définis. Si l'on ajoute à la goutte

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 303.

d'essai un sel de la série magnésienne, il se forme des rhomboèdres basés, présentant l'apparence d'icosaèdres réguliers, de

couleur jaune-vert pâle, constitués par un acétate triple de la formule générale : $3\text{UO}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$, $\text{M}''(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$, $\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2$, $9\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfate de bismuth ou l'azotate, dissous dans l'acide sulfurique, donne un sulfate sodico-bismuthique $3\text{Na}^2\text{SO}^4$, $2\text{Bi}(\text{SO}^4)^2$ cristallisant en cristaux bacillaires. Si la solution contient un sel de potassium, celui-ci donne aussi un sulfate double, mais cristallisant

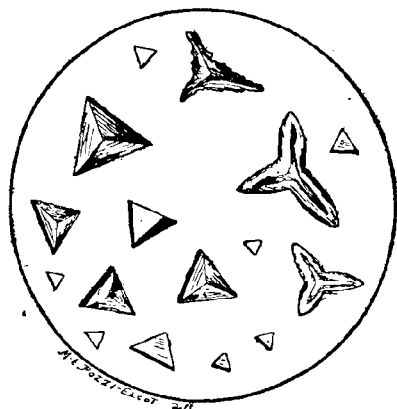


Fig. 1. — Acétate d'uranyle et de sodium
Grossissement : 1/40

en tablettes hexagonales.

Le fluosilicate de sodium, qui se forme par l'addition du fluosilicate d'ammonium, se présente sous forme de rosettes et de prismes raccourcis, parfois légèrement rosés. Réaction sensible.

Potassium. — Pour caractériser le potassium, on peut employer l'acide chloro-platinique, le sulfate de bismuth ou l'acide phosphomolybdique.

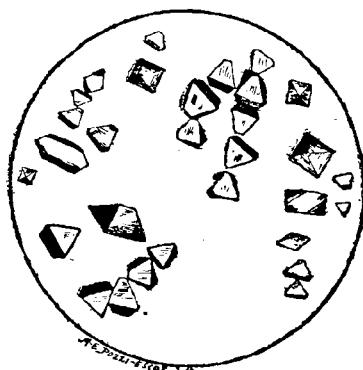


Fig. 2. — Chloro-platinate de potassium
Grossissement : 1/85

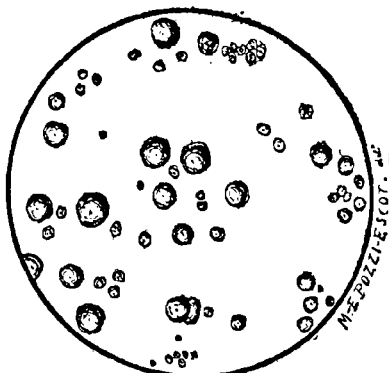


Fig. 3. — Phospho-molybdate de potassium
Grossissement : 1/100

Le chlorure de platine donne une réaction très nette et caractéristique en l'absence des sels d'ammonium, de rubidium et de cæsium. Le chloro-platinate précipité se présente en magnifiques

octaèdres jaunes. Il convient de ne pas opérer en solution concentrée, ni d'évaporer trop rapidement.

Le sulfate de bismuth donne des lamelles hexagonales et des cristaux rhomboédriques, dans les solutions concentrées.

L'acide phosphomolybdique, employé en excès, donne un précipité jaune de phosphomolybdate de potassium, cristallisant en octaèdres et dodécaèdres rhomboïdaux, fortement arrondis et ayant un aspect sphérique.

Rubidium. — L'acide chloro-platinique donne, avec le rubidium, un chloro-platinate en tout point analogue au sel de potassium, sauf qu'il est beaucoup plus petit.

Le silico-molybdate d'ammonium précipite le rubidium sous forme de cristaux sphéroïdaux, présentant de grandes analogies avec le phosphomolybdate de potassium.

Les acides perchlorique, tartrique, picrique donnent, avec les sels de rubidium, des composés cristallins. Le tartrate cristallise dans des formes dérivées du rhombe.

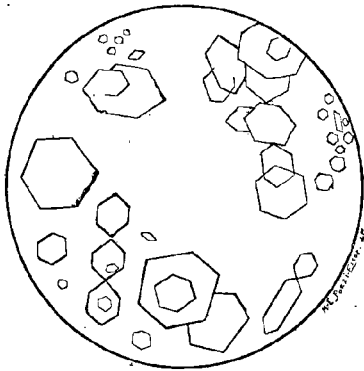


Fig. 4.— Hyposulfite triple de rubidium, de sodium et de bismuth
Grossissement : 1/45

Le chlorure de bismuth, l'hyposulfite de soude et l'alcool donnent d'admirables lamelles hexagonales, incolores ou légèrement jaunes et très abondantes.

Cæsium. — On peut caractériser le cæsium à l'état de chloro-platinate ou de silico-molybdate ou encore de chloro-stannate.

Le chloro-platinate est en très petits octaèdres, analogues au sel de potassium ou de rubidium. On emploie, pour cette précipitation, une solution très étendue de chlorure de platine.

Le silico-molybdate de cæsium, qu'on précipite à l'aide d'une solution du sel d'ammonium correspondant, se présente sous forme de petits octaèdres jaunes sphéroïdaux.

Thallium. — On peut caractériser ce métal à l'état de chloro-platinate Tl^2PtCl^6 ; à l'état de chlorure $TlCl$ (par un chlorure soluble) ; à l'état d'iodure (par un iodure alcalin soluble) ; à l'état de phosphomolybdate de thallium ou de molybdate thalleux Tl^2MoO^4 .

Pour la précipitation à l'état de chloro-platinate, on emploie le chlorure de platine ; le précipité est analogue au chloro-platinate de cæsium, mais encore plus petit.

Le *chlorure* se présente sous forme de lamelles hexagonales et de cristaux cubiques très réfringents, solubles dans l'eau chaude et recristallisant parfaitement.



Fig. 5. — Chlorure de thallium
Grossissement : 1/175

L'*iodure* est en cristaux cubiques, de couleur jaune très foncé et presque opaques. Il se dissout dans l'eau chaude et donne, par refroidissement, des dodécaèdres rhomboïdaux écarlates et des lamelles rhombiques.

Les solutions de *molybdates*, additionnées de potasse caustique, donnent un *molybdate thalleux* en lamelles hexagonales incolores et miroitantes. Si l'on additionne de *phosphate de sodium*, il se forme des octaèdres jaunes, ressemblant à un chloro-platinate.
(à suivre).

Caractérisation chimique des fibres végétales.

Par M. Edm. JANDRIER.

Ce procédé est basé sur la propriété que possède la cellulose de se transformer, sous l'action de l'acide sulfurique, en hydrates de carbone possédant une fonction aldéhydique facilement caractérisable par les réactions colorées qu'ils donnent avec les phénols.

Si l'on a, par exemple, à rechercher le coton dans un morceau d'étoffe de laine, après un lavage soigneux de l'échantillon, on le traitera par l'acide sulfurique à 20° Baumé et on chauffera pendant une demi-heure au bain-marie ; la solution imparfaite est alors diluée et on y recherche la présence des hydrates de carbone de la façon suivante :

Dans un tube à essai, on introduit environ 0,01 gr. d'un phénol quelconque, par exemple de résorcine ; on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes de la solution précédente, puis de l'acide sulfurique parfaitement exempt de produits nitreux, en ayant soin de le faire couler le long des parois du tube pour éviter le mélange ; la chaleur dégagée est généralement suffisante pour développer une coloration et elle peut être favorisée par un léger chauffage au bain-marie. Si le produit du traitement d'une quantité d'étoffe contenant 1 gr. de coton est étendu à un litre, on obtiendra du jaune orangé avec la résorcine, du violet avec l' α -naphтол, la

morphine et la codéine, du vert avec l'acide gallique, du brun avec l'hydroquinone et le pyragollol, du rose avec le thymol et le menthol, etc..

L'extrême sensibilité de ces réactions permet de caractériser des traces de coton, même dans les étoffes teintes, et il est rarement nécessaire de faire usage de noir pour décolorer la solution sucrée.

En comparant les teintes obtenues avec celles fournies par des solutions provenant du traitement identique d'un poids connu de coton, on arrive à déterminer assez exactement la quantité de coton contenu dans l'étoffe traitée. Il ne faut pas oublier que la température a une grande influence sur l'intensité de la coloration et qu'il faut toujours établir les comparaisons à des températures aussi voisines que possible.

Ainsi que nous l'avons tout dernièrement indiqué(1), l'oxycellulose donne aussi, avec les phénols et l'acide sulfurique, des réactions colorées, et elle pourrait également être employée dans la recherche des fibres végétales, mais son obtention, en présence de la laine, n'est pas très facile, et il vaut beaucoup mieux opérer la transformation de la cellulose en hydrates de carbone, comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

Recherche de la formaldéhyde dans le lait.

Par M. AL. LEYS.

Malgré le nombre considérable de réactifs qui ont été indiqués pour la recherche du formol dans les substances alimentaires, les chimistes qui ont eu à caractériser dans le lait l'addition de ce conservateur ont fréquemment abouti à des résultats négatifs. On s'explique aisément cet insuccès, quand on songe qu'outre les difficultés inhérentes au traitement d'un liquide aussi complexe que le lait, les quantités de formol à rechercher sont pour ainsi dire infinitésimales.

On sait qu'introduit dans ce liquide à la dose d'un cinq millième, il en assure la conservation pendant cent heures à la température de 25 degrés. A Paris, les laitiers, qui sont parfaitement au courant de ces propriétés conservatrices, ne demandent pas à leur marchandise une conservation aussi prodigieuse, surtout par les fortes chaleurs de l'été; ils ne cherchent qu'à retarder la coagulation de vingt-quatre heures en moyenne et emploient, pour cela, ledit

(1) *Comptes rendus*, 1899, p. 1407.

conservateur à la dose d'un dix-millième ou à des doses encore moindres.

Quand de tels laits arrivent au laboratoire pour être soumis à l'expertise du chimiste, il arrive souvent que dix à douze heures se sont écoulées depuis l'addition du formol, et celui-ci a disparu en majeure partie, soit par réduction, soit par fixation sur certaines matières albuminoïdes. L'expert se trouve alors en présence de formol dans des proportions de un cent-millième ou moins. On conçoit que, pour des doses aussi minimes, la plupart des réactions se soient trouvées en défaut.

C'est, en particulier, ce que l'on remarque avec l'un des réactifs les plus employés, le réactif de Schiff ou bisulfite de rosaniline, dont de nombreuses formules ont été données. Prenons comme exemple la formule donnée par M. Molher :

Eau distillée.....	1000 cc.
Bisulfite de soude (D = 1,3082)	100 cc.
Solution aqueuse de fuchsine à 1/1000.....	150 cc.
Acide sulfurique pur à 66°	15 cc.

Si l'on distille 100 cc. de lait renfermant des quantités de formol variant de 1/100000 à 1/500000, le liquide distillé, 20 cc. en moyenne, ne se colorera aucunement par l'addition de cette liqueur de bisulfite, et l'expert conclura à l'absence de formol. D'autres formules donnent des résultats tout aussi négatifs.

Une seule liqueur a été reconnue par nous assez sensible pour offrir la coloration caractéristique avec des quantités aussi faibles ; c'est celle dont la composition a été donnée par M. Gayon dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de 1888 et que nous avons encore modifiée dans le sens d'une plus faible teneur en bisulfite :

Solution aqueuse de fuchsine au 1/1000...	1000 cc.
Bisulfite à 30° Baumé.....	10 cc.
Acide chlorhydrique pur et concentré....	10 cc.

On verse le bisulfite dans la solution de fuchsine, et, quand une forte atténuation de la coloration s'est produite, on ajoute l'acide. La liqueur brunit et, au bout d'un certain nombre de jours, devient complètement incolore.

Parfois cependant, on ne peut obtenir une décoloration complète : la liqueur reste légèrement brune. Cela tient à une impureté fréquente de la fuchsine commerciale, qui retient des traces de matières résineuses brunes constituant les sous-produits de la fabrication. Dans ce cas, et après huit jours d'attente, on mélange le réactif avec une faible quantité de noir animal lavé

à l'acide et on filtre le plus rapidement possible sur un filtre sans pli également lavé à l'acide. On obtient un liquide complètement incolore et qui se conserve parfaitement.

Nous avons pris des laits purs et nous les avons distillés en recueillant 20 cc. de distillatum pour 100 cc. de lait soumis à l'opération. Si l'on ajoute au liquide distillé la liqueur de Schiff, le mélange reste incolore, même après deux ou trois jours de présence. Si, au contraire, on distille des laits formolés à la dose de $\frac{1}{500000}$, en opérant dans les mêmes conditions, on obtient, au bout de quelques minutes, par l'addition du réactif de Gayon, une coloration rouge violette intense. En distillant des laits renfermant du formol à la dose de un $\frac{1}{1000000}$, nous avons encore obtenu, avec ce réactif, une coloration très nette.

En ce qui concerne la distillation du lait, nous devons mettre en garde l'opérateur contre l'entraînement de la caséine, produit par la mousse abondante que donne le lait à l'ébullition, mousse qui tend à passer dans le serpentin et qui vient troubler la pureté et la limpidité du produit obtenu. Pour avoir un liquide distillé absolument limpide et non souillé, nous opérons ainsi : Nous mettons 100 cc. de lait dans un ballon de quatre litres, que nous joignons à un réfrigérant de Liebig et nous chauffons vivement sur un bec Bunsen. Quand le liquide est à l'ébullition, la mousse trouvant un grand espace devant elle a peu de tendance à monter jusqu'au col. Il est bon, néanmoins, de surveiller l'opération, afin de retirer la flamme en cas d'une ascension trop rapide. Nous recueillons 15 à 20 cc. de liquide distillé dans un tube à essais. Il est bon de pousser la distillation jusqu'à l'obtention de 20 cc., car les premières parties qui passent sont moins riches en formol que les suivantes, probablement à cause d'une analyse de vapeurs qui se succèdent dans le ballon lui-même par la grande surface qu'il offre au refroidissement.

Par l'emploi de la liqueur de Gayon, nous sommes ainsi en possession d'un réactif d'une sensibilité extrême. A cause même de cette grande sensibilité, nous n'avons pas voulu nous en tenir à son seul témoignage, et nous y joignons deux autres réactions, avant de conclure à la présence du formol dans le lait.

Nous nous servons, d'abord, du réactif à la phloroglucine indiqué par Jorissen (1).

On fait usage d'une solution de phloroglucine, complètement incolore, à 4 gr. par litre, et de lessive de potasse des laboratoires étendue au tiers. On verse dans un tube à essais 25 cc. de lait,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 275.

10 cc. de la liqueur de phloroglucine ; on agite, puis on ajoute 5 à 10 cc. de la solution de potasse.

Quand le lait est pur, le mélange prend une teinte blanc verdâtre, semi-transparente ; s'il contient du formol, il se développe une coloration rose-saumon fugace, qui disparaît au bout de quelques minutes. Avec du lait formolé à la dose de 1/100000, la coloration est encore éclatante ; à la dose de 1/500000 la coloration se perçoit nettement, et au 1/1.000.000 ; on s'en rend encore compte par comparaison avec un lait pur. Pour de faibles quantités de formol, ce réactif est caractéristique, comme l'indique Jorissen lui-même.

Comme second témoignage, avant de passer à la distillation, nous employons le procédé indiqué par Denigès (1), qui consiste à verser directement le bisulfite de rosaniline dans le lait à essayer. Tous les laits non altérés recolorent ce réactif, et cette coloration est spécialement due à la caséine, qui semblerait ainsi témoigner d'une fonction aldéhydique. Si l'on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré dans le tube où l'on a fait le mélange et que l'on agite, le tout redevient blanc, mais, en cas de présence de formol, il se développe une coloration bleue au bout d'un certain temps. Pour les faibles quantités dont nous avons parlé, il est absolument nécessaire, pour obtenir la réaction, d'employer, comme bisulfite de rosaniline, le réactif de Gayon, et il faut attendre de 8 à 12 heures pour avoir une coloration nette.

Ces deux réactifs venant, à leur tour, confirmer ce que nous avait donné la distillation, nous pouvons en toute sûreté affirmer la présence du formol.

Voici la marche que nous suivons au laboratoire.

Notre premier indicateur est la phloroglucine ; mais, comme la coloration produite par ce réactif, pour les doses infinitésimales dont nous avons parlé, se rapproche de celle que donne la potasse seule quand le lait a été bouilli avec un commencement de caramélisation ou qu'il a été coloré artificiellement par le rocou, le curcuma ou le jaune de chrysoïne, nous commençons par éloigner ces différentes hypothèses. Nous opérons toutes nos recherches dans des tubes à essais, qui se prêtent mieux que tout autre vase à l'appréciation d'un changement de teinte.

Dans un premier essai, nous ajoutons uniquement notre solution de potasse : le lait se colore plus ou moins faiblement en brun rougeâtre ou ne change pas.

Dans le premier cas, cela peut être dû à la caramélisation du

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 316.

lait par le chauffage ; ce fait se reconnaît à la saveur spéciale du lait et surtout au traitement de celui-ci par la liqueur éthéro alcoolique ammoniacale d'Adam. Nous nous servons de cette liqueur pour établir les distinctions suivantes, en opérant dans les bouteilles à décantation bien connues :

1^o La couche inférieure obtenue par le mélange de 10 cc. de lait avec 20 cc. de la liqueur éthéro-alcoolique ammoniacale, au lieu de présenter, au bout de quelques instants, une semi-transparence, est complètement opaque, ce qui tient à ce que la caséine, ayant subi une altération par le chauffage ne s'y dissout plus complètement : *lait bouilli* ;

2^o La couche inférieure est verdâtre et légèrement fluorescente : présence du *rocou*, que l'on caractérise suivant la méthode que nous avons donnée dans ce journal (1898, p. 149) ;

3^o La couche inférieure est rougeâtre : présence du *curcuma* ;

4^o La couche supérieure est jaune d'or, et le lait donne, avec la potasse, une teinte plus rougeâtre que les précédentes : présence de la *chrysoïne*.

Nous avons, en effet, remarqué qu'une solution aqueuse de chrysoïne est à peine influencée par l'ammoniaque, tandis que la potasse y développe une coloration rouge brun intense.

C'est quand nous n'avons observé aucune de ces colorations que nous passons à la recherche du formol par la phloroglucine et, comme nous l'avons dit précédemment, même à la dose de 1/1000000, le changement de coloration se reconnaît encore, surtout par comparaison avec des laits qui n'en renferment pas et qui donnent plutôt une teinte verte.

Pour le deuxième essai, nous soumettons à la distillation les laits qui ont offert le changement de teinte par la phloroglucine et qui, seuls et toujours, colorent le réactif de Gayon.

Enfin, dans un troisième essai purement confirmatif, nous essayons la réaction de Denigès.

(Travail fait au Laboratoire municipal de Paris).

Dosage de l'argent contenu sur les matières en cuivre argenté.

Par M. J. GIRARD.

Ce dosage peut s'effectuer par la méthode électrochimique. Le procédé que je vais indiquer est beaucoup plus simple, car il est extrêmement rapide et ne nécessite aucun dispositif particulier.

Si l'on trempe une matière en cuivre argenté, préalablement décapée, dans un mélange contenant environ 9 vol. de SO^4H^2 pour 1 vol. d' AzO^3H , on voit disparaître instantanément la couche d'argent ; le cuivre n'est pas attaqué et conserve tout son éclat, si, après avoir retiré la matière, on la sèche soigneusement.

Les proportions relatives des acides peuvent varier dans des limites assez éloignées. Avec les acides ordinaires du commerce, on peut employer de 7 à 12 vol. de SO^4H^2 pour 1 vol. d' AzO^3H ; il semble toutefois nécessaire de considérer 7 vol. de SO^4H^2 comme la limite inférieure. Quand on sort le cuivre du bain, sa surface retient des acides ; au lieu de sécher directement, on plonge et on agite la matière dans un grand volume d'eau ; l'attaque qu'on provoque ainsi est insensible et ne peut fausser les résultats.

Soit A le poids du corps argenté, considéré comme parfaitement propre, B le poids du cuivre [poids de la matière séchée après désargenteure]. $A-B$ sera le poids de l'argent, et le rapport $\frac{A-B}{B}$ le titre de la matière argentée. Le défaut de la méthode

réside dans la difficulté des pesées ; en effet, si l'on opère sur un poids élevé de matière, 100 gr. par exemple, on ne peut se servir d'une balance sensible, et l'erreur dans les pesées de A et de B faussera le résultat de la soustraction $A-B$; si, au contraire, on opère sur un faible poids de matière, 1 gr. par exemple, la différence $A-B$ sera très petite. L'argent que contient le bain est à l'état de sulfate argentique peu soluble et d'azotate d'argent ; pour le récupérer, on étend le liquide de 5 à 6 fois son volume d'eau et on verse de l'acide chlorhydrique ; il se forme du chlorure d'argent insoluble, que l'on réduit à l'état d'argent en le fondant avec du carbonate de soude.

Le dosage de l'argent ne présente aucune utilité quand ce métal a été déposé par galvanoplastie, car l'épaisseur de la couche est alors infiniment mince ; il n'en est plus ainsi dans le cas des matières argentées au feu. Certaines de ces matières contiennent encore une proportion d'argent variant entre 0, 75 et 1,5 p. 100. [On trouvait, il y a quelques années, jusqu'à 2 et 3 p. 100]. Si l'on remarque que les frais de manipulation sont presque nuls, on conviendra qu'il serait intéressant de désargenter les résidus de ces matières.

Analyse du beurre de cacao et recherche de ses falsifications

Par M. A. RUFFIN.

En raison de son prix élevé, le beurre de cacao est soumis à de nombreuses adultérations.

Jusqu'à ces dernières années, on se bornait, pour caractériser la pureté du beurre de cacao, à en déterminer le point de fusion ; mais aujourd'hui, dans bien des cas, cette détermination est totalement insuffisante, et, pour peu que le falsificateur ait opéré habilement, il est assez difficile de mettre la fraude en évidence. Si, rarement, pour ne pas dire jamais, on rencontre des beurres de cacao falsifiés par l'adjonction de corps pesants (sulfate de baryte, plâtre), ainsi qu'il est indiqué dans quelques traités de chimie, l'adultération par les corps gras est fréquente, soit que le fraudeur ait eu recours à des graisses animales, comme le suif de mouton ou de veau, l'oléo-margarine de bœuf, le saindoux, soit qu'il ait employé des graisses végétales, telles que les huiles d'œillette, de pavot, de coton, d'arachide, de sésame, ou mieux encore le beurre de coco.

Pour mettre ces fraudes en évidence, la seule détermination du point de fusion de la matière suspecte est tout à fait insuffisante, l'ingéniosité du falsificateur consistant à produire une graisse ayant, non seulement l'aspect du beurre de cacao, mais possédant le même point de fusion de 30 à 32 degrés.

L'addition d'huile seule est rarement pratiquée ; trop facilement décelable, elle n'est plus employée que concurremment avec une addition de suif.

On est parvenu à fabriquer des beurres de coco comestibles par traitement des huiles de coco destinées à la savonnerie ; ces sortes de beurres végétaux se prêtent admirablement à la fraude du beurre de cacao, eu égard à la très grande similitude des indices physiques et chimiques de ces deux corps gras.

Les beurres de coco destinés à l'alimentation résistent admirablement à la rancidité et on est parvenu, par séparation à la presse hydraulique de la partie fluide de la graisse de coco, à obtenir une matière grasse neutre, ayant précisément le point de fusion du beurre de cacao, 30 à 32 degrés.

Etant donnée la diversité des matières grasses qui peuvent entrer frauduleusement dans le beurre de cacao, il faut, pour caractériser la matière adultérante, avoir recours à un ensemble de méthodes et ne pas se borner à une seule détermination, qui peut facilement être faussée par un fraudeur habile.

L'analyse du beurre de cacao comporte les déterminations suivantes :

Densité, indice de réfraction, indice d'iode, indice de saponification, point de fusion, titre des acides gras, dosage des acides gras solubles.

Nous résumons ci-dessous les caractères du beurre de cacao et des adultérants qui peuvent être employés à sa falsification.

Déterminations	Beurre de cacao	Suif de veau	Suif de mouton	Beurre de coco	Saindoux
Densité à 15 degrés	0.910	0.914	0.915	0.910	0.912
Indice de réfraction	— 34	— 17	— 24	— 54	— 12
Indice de saponification	179-180	190	192	254	190
Indice d'iode	48	54	50	62	60
Point de fusion	30°	42°	45°	29°	34°
Titre des acides gras	23°	43°	44°5	17°5	28°

Par l'examen comparatif des constantes indiquées dans le précédent tableau, on voit que les adultérations du beurre de cacao peuvent être mises en évidence, car :

1° L'addition d'huile végétale aura pour effet d'augmenter la densité et l'indice d'iode ; par contre, elle abaissera les indices de réfraction, de saponification, le titre et le point de fusion de la matière grasse ;

2° L'adjonction de suif animal sera reconnue par une élévation du point de fusion, ainsi que du titre des acides gras, et par une réfraction inférieure à 34° ;

3° La falsification par le saindoux aura les mêmes effets sur les indices physiques et chimiques ;

4° Au contraire, l'adultération par le beurre de coco augmente considérablement les indices de réfraction et de saponification, en abaissant le point de fusion et le titre des acides gras.

En outre, l'éthérification des acides gras, en présence d'alcool et d'acide sulfurique, fournit une odeur caractéristique d'éther coccinique.

En résumé, la falsification du beurre de cacao peut être décelée par la détermination des constantes physiques et chimiques énumérées, et, quelle que soit l'habileté du fraudeur, même s'il a eu recours à des mélanges de graisses animales et d'huiles végétales en vue de fausser certaines déterminations, telles que le point de fusion et la densité, il semble impossible de produire un succédané du beurre de cacao en réalisant toutes les caractéristiques.

Action de la soude en solution concentrée sur l'acétate de méthyle en présence de l'alcool méthylique et de l'acétone.

Par M. L. CUNIASSE.

Pour faire l'essai des méthylènes, au point de vue de leur teneur en acétone, on a indiqué un procédé, aujourd'hui abandonné, qui consiste à traiter 5 cc. de méthylène par 10 cc. d'une solution de soude caustique de densité 1,30. On agite, et la couche insoluble est formée par l'acétone.

Il nous a semblé intéressant de vérifier cette réaction et de voir si elle est influencée par l'acétate de méthyle.

1° Si l'on traite à froid, dans un tube gradué, un volume mesuré d'acétate de méthyle pur par une solution concentrée de soude à 1,3 de densité, on constate, après agitation, une légère attaque, et il reste une partie de l'acétate de méthyle non décomposé, qui surnage sous forme de couche liquide.

Acétate de méthyle pur.....	4 cc.
Soude.....	10 cc.
Résidu insoluble.....	2 cc., 4
Solution à 20 p. 100 d'acétate de méthyle.....	10 cc.
Soude.....	10 cc.
Résidu insoluble.....	1 cc. 2

2° Si l'acétate de méthyle est en solution dans l'alcool méthylique, l'attaque est des plus énergique, et on ne retrouve plus de résidu insoluble après agitation.

Alcool méthylique contenant 20 0/0 d'acé- tate de méthyle.....	5 cc.
Soude.....	10 cc.
Résidu insoluble.....	néant.

3° L'acétone en solution dans l'alcool méthylique est insoluble dans la soude à 1,3 de densité.

Acétone.....	4 cc.
Soude.....	10 cc.
Alcool méthylique pur.....	6 cc.
Résidu insoluble.....	3 cc. 7
Acétone.....	4 cc.
Soude.....	10 cc.
Alcool méthylique pur.....	6 cc.
Résidu insoluble.....	3 cc. 5
Acétone.....	4 cc.
Soude.....	10 cc

Alcool méthylique pur.....	6 cc.
Résidu insoluble.....	3 cc. 6

4° Si, dans les mêmes conditions d'expérience, l'alcool méthylique contient en solution de l'acétone et de l'acétate de méthyle, on constate que l'acétate de méthyle n'est plus attaqué par la soude et qu'il se trouve insolubilisé en même temps que l'acétone.

Acétone.....	4 cc.
Soude.....	10 cc.
Alcool méthylique pur contenant 20 pour 100 d'acétate de méthyle.....	6 cc.
Résidu insoluble.....	4 cc. 7

Ce résidu insoluble, séparé à l'aide d'un tube effilé, possède l'odeur de l'acétate de méthyle.

La lecture de ces différents volumes a été effectuée après 15 minutes de repos dans un courant d'eau à 14 degrés.

Ces faits expliquent pourquoi l'essai des alcools dénaturés par la soude, procédé actuellement abandonné, peut se trouver faussé par la présence de l'acétate de méthyle, qui se trouve avec l'acétone dans le résidu insoluble.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Sur la saccharimétrie et la détermination du poids normal. — M. LINDET (Rapport de la sous-commission d'unification des méthodes d'analyse au ministère des finances. — *Journ. de pharm. et de chimie*, 15 juillet 1899, p. 75). — Pour rendre plus rapides les analyses polarimétriques de sucre, on a gradué le saccharimètre de telle façon qu'en examinant une solution sucrée d'une concentration déterminée, on obtienne, par simple lecture, la teneur de cette solution en centièmes de saccharose.

Pour établir cette graduation, il a fallu :

1° Faire choix d'un angle conventionnel, qu'on a divisé en 100 parties égales ; cet angle de 21°67 correspond à la rotation que fait subir au plan de polarisation une lame de quartz de 1 millimètre d'épaisseur.

2° Déterminer le pouvoir rotatoire moléculaire du saccharose.

3° Calculer le poids de sucre chimiquement pur qu'il convient de dissoudre dans 100 cc. pour obtenir une déviation de 21°,67 (100°). A la suite des travaux de MM. Aimé Girard et de Luynes,

en 1875, ce poids normal a été fixé à 16 gr. 19 et adopté par l'Administration, l'industrie et le commerce des sucres.

Les recherches plus récentes de Tollens, Schmitz, Landolt, Nasini et Villavecchia ont établi que ce poids normal devait être légèrement relevé et compris entre 16 gr. 28 et 16 gr. 30.

A la suite du vœu exprimé par le *Deuxième Congrès international de chimie appliqué*, la sous-commission a décidé d'accepter, comme angle conventionnel, celui de 21°67, bien qu'il ne représente pas exactement la rotation imprimée par 1 millimètre de quartz.

Le pouvoir rotatoire du sucre, pour les deux raies D du sodium, est plus délicat à déterminer, car il varie avec la concentration des solutions sucrées et la température de l'observation. La sous-commission a établi le pouvoir rotatoire du sucre à l'aide d'une solution à 16 p. 100 et en faisant l'observation à la température de 20 degrés. Cette manière de faire a permis d'éliminer les erreurs provenant des variations que subit le pouvoir rotatoire avec la concentration des liqueurs observées; la richesse des sucres n'étant guère inférieure à 92-93 p. 100, cette richesse se maintient dans les limites de concentration où le pouvoir rotatoire devait être déterminé. Seul le dosage du sucre dans les mélasses se fera avec moins d'exactitude, mais l'erreur qui provient de la modification du pouvoir rotatoire dans ces conditions est insignifiante par rapport à celle provenant de l'emploi du sous-acétate de plomb pour la défécation de la mélasse.

Pour les observations qui ne seraient pas faites à la température normale de 20 degrés, la variation de la rotation est très voisine de 0,00043 par degré. Si l'expérience est faite par exemple à 25 degrés, les indications du saccharimètre doivent être augmentées de 5 fois 0,00043, c'est-à-dire 2/1000 de leur valeur.

L'étude des nombreux résultats relatifs à la détermination du pouvoir rotatoire dans les conditions définies ci-dessus a permis à la sous-commission de formuler ce qui suit : Toutes les pesées relatives au ballon jaugé et au sucre étant ramenées à ce qu'elles seraient dans le vide, si l'on a soin de faire l'observation à la lumière jaune obtenue par volatilisation du sel marin fondu et filtrée à travers une double lame de bichromate de potasse et de sulfate de nickel, le pouvoir rotatoire du sucre doit être fixé à 66°54 pour la température de 20 degrés et pour une concentration d'environ 16 p. 100. Le poids normal qui en dérive est de 16 gr. 284, si l'on fait usage de la graduation saccharimétrique établie sur un angle de 21°67. La solution devra occuper 100 cc. à 20 degrés, et l'observation sera faite dans un tube de 20 centimètres.

Dans la pratique, il convient de rapporter ces nombres aux opérations faites dans l'air; le pouvoir rotatoire du sucre devient alors 66°51, et le poids normal 16 gr. 291.

La sous-commission propose donc de voter les conclusions suivantes :

La graduation saccharimétrique (0-100) étant comprise dans l'angle de 21°67 ; la lumière jaune étant monochromatique et ne contenant autant que possible que les raies D ; la température d'observation étant de 20 degrés ; le tube mesurant 20 centimètres de longueur, le poids normal, c'est-à-dire la quantité de sucre qu'il convient de dissoudre dans une quantité d'eau telle que la solution occupe un volume de 100 cc. à la température de 20 degrés, est de 16 gr. 29.

G. S.

Recherche et dosage du phosphore dans les huiles phosphorées. — M. LOUISE (*Comptes rendus* du 14 août 1899). — La méthode employée en toxicologie, pour la recherche et le dosage du phosphore libre, consistant à entraîner ce corps par un courant de gaz inerte, ne convient pas dans les cas où le phosphore se trouve réparti en faible proportion dans une masse d'huile ; le courant gazeux devant être prolongé fort longtemps, le phosphore est plus ou moins exposé à l'oxydation ; d'autre part, une partie du phosphore résiste à l'entraînement.

On ne peut songer davantage à doser le phosphore après l'avoir oxydé, attendu qu'il est toujours très important de connaître la quantité de phosphore libre contenu dans l'huile à analyser.

M. Louise propose une méthode qui permet de doser exactement le phosphore libre dans une huile comme l'huile d'amandes douces, l'huile de foie de morue, etc.. Cette méthode consiste à ajouter une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent à l'huile phosphorée étendue de 20 fois son volume d'acétone ordinaire ; il se produit un précipité noir très ténu, d'autant plus abondant que la quantité de phosphore est plus considérable ; l'acétone possédant la propriété de dissoudre à la fois l'huile et l'eau, la solution de nitrate d'argent, l'huile et l'acétone forment un mélange homogène, qu'on jette sur un filtre ; le précipité noir reste sur le filtre. Le filtratum ne doit plus précipiter par le nitrate d'argent, si tout le phosphore a été précipité à l'état de phosphore d'argent.

Pour effectuer le dosage du phosphore, M. Louise prépare deux solutions aqueuses de nitrate d'argent : l'une à 10 p. 100, l'autre à 1 p. 100, et il cherche expérimentalement le poids du phosphore en dissolution dans une huile type, réduisant le nitrate d'argent contenu dans une goutte de chacune de ces deux solutions. Pour obtenir des gouttes de même grosseur, M. Louise s'est servi du compte-gouttes de Duclaux, qui donne exactement 20 gouttes d'eau distillée pour 1 cc. à 15 degrés.

Le titrage de ces gouttes a été obtenu par M. Louise avec divers échantillons d'huile d'amandes douces ou d'huile de foie de mo-

rue, cette dernière étant sans action sur le nitrate d'argent. Dans chacun de ces échantillons, M. Louïse avait dissous respectivement des poids connus de phosphore.

M. Louïse prend 5 gr. d'huile, qu'il introduit dans une fiole graduée de 100 cc., et il complète 100 cc. avec l'acétone ; il répartit le liquide dans 10 tubes à essai, dont chacun contient conséquemment 10 cc. ; il ajoute dans le premier tube 1 goutte de solution argentique à 10 p. 100, et il filtre ; si la liqueur filtrée, additionnée d'une nouvelle goutte de nitrate d'argent, donne encore une coloration brune ou noire, c'est qu'une goutte de nitrate d'argent est insuffisante pour précipiter la totalité du phosphore contenu dans l'huile du tube ; il ajoute alors 2 gouttes dans le deuxième tube, et il filtre encore ; il continue jusqu'à ce que le liquide filtré ne noircisse plus par une goutte de nitrate d'argent ; il peut arriver que deux gouttes soient insuffisantes pour précipiter le phosphore et que 3 gouttes représentent un excès de nitrate d'argent ; M. Louïse ajoute alors à l'un des tubes 2 gouttes de la liqueur argentique à 10 p. 100, puis il cherche, avec la solution à 1 p. 100, le nombre de gouttes nécessaire pour effectuer la précipitation complète du phosphore.

Il ne reste plus qu'à opérer de la même façon avec la solution huileuse de phosphore dans laquelle on désire titrer ce dernier corps ; il suffira de chercher le nombre de gouttes des deux solutions argentiques qui est nécessaire pour ne plus obtenir, après filtration, de coloration brune avec le nitrate d'argent.

Nouveau mode de dosage acidimétrique des alcaloïdes. — M. ELIE FALIÈRES (*Comptes rendus* du 10 juillet 1899). — La méthode acidimétrique présente une précision rigoureuse pour le dosage des alcalis minéraux, mais il n'en est pas de même pour les alcaloïdes, dont la nature basique est moins accusée que celle des alcalis minéraux, d'où il résulte que leur action moins énergique sur les indicateurs colorés se traduit par des virages moins nets ; chaque opérateur choisit arbitrairement la nuance qu'il considère comme le terme de la réaction, et ce facteur personnel d'erreur constitue un sérieux défaut de la méthode.

D'autre part, un même indicateur ne peut être utilisé pour tous les alcaloïdes ; la présence de l'atropine, par exemple, dans une solution exclut l'emploi du tournesol ; enfin, lorsque la solution contenant l'alcaloïde est colorée, l'appréciation du virage est à peu près impossible.

M. Falières a cherché, en dehors des indicateurs colorés, une réaction finale non influencée par la coloration des solutions et capable de se produire également avec tous les alcaloïdes, et il s'est arrêté à l'emploi d'une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre préparée en dissolvant 10 gr. de sulfate de cuivre dans un

demi-litre d'eau environ, traitant par l'ammoniaque, ajoutée jusqu'à redissolution du précipité et complétant un litre. Avec cette solution, on obtient, au terme de la réaction, un précipité d'oxyde de cuivre qui trouble très nettement le liquide. La formation de ce précipité n'est pas influencée par la présence d'un sel d'alcaloïde.

Pour le dosage, on opère de la manière suivante : on ajoute 20 cc. de SO^2H^2 N/10 à la solution dans laquelle se trouve l'alcaloïde à doser et qui ne doit pas en contenir plus de 10 centigr. ; on dispose le vase sur un fond noir, et on verse la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal jusqu'à louche persistant. Le volume de la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal consommé représente l'acide libre. Ce nombre, soustrait de 20 cc., exprime l'acide combiné à l'alcaloïde, et par suite le poids de l'alcaloïde.

Des dosages faits avec la spartéine, la morphine, la codéine, la cinchonine, la cinchonidine, la quinidine, la strychnine, la cicutine, l'atropine, la vératrine, la brucine, ont donné des résultats satisfaisants.

D'après M. Falières, ce procédé pourrait être appliqué au titrage des quinquinas, du moins au dosage des alcaloïdes totaux, les matières étrangères qui souillent le liquide d'extraction n'exerçant aucune influence sur l'apparition du précipité d'oxyde de cuivre.

Variations de la quantité de glycérine produite pendant la fermentation alcoolique du sucre. — M. J. LABORDE (*Comptes rendus* du 7 août 1899). — D'après les expériences auxquelles s'est livré M. Laborde, la quantité de glycérine produite pendant la fermentation alcoolique d'un poids déterminé de sucre subit des variations assez considérables ; les causes de ces variations sont multiples ; on doit, d'abord, considérer la variété de levure comme constituant un facteur important des variations constatées ; la quantité de glycérine produite par la majorité des levures, qui est d'environ 2 gr. 50 à 3 gr. pour 100 gr. de sucre décomposé, en opérant sur un moût de vin blanc contenant 180 gr. de sucre par litre, s'élève à 3.60 et 7.75 p. 100 avec les levures de Sauternes ou de la Martinique.

En opérant avec une même levure, la quantité de glycérine s'élève, lorsque le milieu est moins convenable à l'existence de la levure ; en un mot, cette quantité paraît être en raison inverse de l'activité de la levure.

La quantité de glycérine peut encore augmenter lorsque le moût contient de fortes proportions de sucre ; l'explication de ce phénomène peut être attribuée à la diminution de l'activité de la levure sous l'influence de l'excès de sucre.

On voit encore s'accroître la production de la glycérine lors-

que l'acidité du moût augmente ; avec un moût naturel, dont l'acidité égale 0.50 p. 100, M. Laborde a obtenu 2.90 p. 100 de glycérine, tandis qu'avec le même moût, additionné d'acide tartrique, la proportion de glycérine s'est élevée à 4.52 p. 100 pour une acidité de 1 p. 100, et de 7.33 p. 100 pour une acidité de 2 p. 100. Il faut ajouter que les diverses races de levure sont plus ou moins sensibles à l'acidité.

La glycérine augmente généralement avec la température, qui influe plus ou moins sur les diverses levures ; pour certaines, M. Laborde a constaté des variations allant presque du simple au double, pour des fermentations faites à 15 et 35 degrés.

Les divers sucres produisent, avec une même levure, des quantités différentes de glycérine ; ainsi le galactose et le lactose interverti ont donné, avec une levure de vin, 3.15 p. 100 de glycérine, tandis que le glucose, le lévulose, le saccharose et le maltose en ont fourni 2.45 p. 100.

Comme M. Effront, M. Laborde a trouvé que la proportion de glycérine, par rapport au sucre fermenté, varie au cours de la fermentation et diminue au fur et à mesure que le sucre diminue lui-même dans le moût, ce qui peut s'expliquer par une diminution de l'activité de la levure dans un milieu alcoolisé ; d'autre part, la glycérine étant probablement un résidu du sucre employé à la construction de la cellule de levure, ce résidu doit être d'autant plus considérable que la dépense de construction est plus grande.

Ces faits peuvent expliquer les variations relativement faibles de la production de glycérine qu'on observe habituellement dans les liquides fermentés, et notamment dans les vins ordinaires ; mais, dans les vins spéciaux qui proviennent de raisins atteints de pourriture noble, comme le vin de Sauternes, il n'est pas rare de rencontrer des proportions qui atteignent près de 15 p. 100 du sucre fermenté, dont la présence est due aux influences ci-dessus indiquées, ainsi qu'à l'action du *Botrytys cinerea* sur le sucre du jus de raisin, action qui se manifeste dans le moût avant sa fermentation.

Cryoscopie des beurres et des margarines. —

M. POUREL (*Bull. Soc. chim.*, 5 avril 1899, p. 738). — Il était intéressant de savoir si la cryoscopie pouvait donner d'utiles renseignements pour reconnaître la falsification des beurres. L'auteur a donc déterminé les poids moléculaires de nombreux échantillons de beurre et de margarine de provenances certaines et prélevés à diverses époques de l'année.

La prise d'échantillon était faite suivant la méthode ordinaire, par fusion de la substance grasse dans une étuve à 50 degrés et filtration de la couche huileuse, qu'on recueillait et conservait dans des flacons propres et bien bouchés. L'examen était ensuite

effectué avec l'appareil de M. Raoult, en utilisant comme liquide le benzène ; le thermomètre, divisé en cinquantièmes de degré, permettait d'apprécier le cinq centième de degré au moyen d'une lunette.

En opérant suivant la méthode ordinaire, après détermination du point de solidification du benzène et de sa constance cryoscopique, l'auteur a trouvé, pour les beurres, un poids moléculaire moyen variant de 630 à 662, tandis que les margarines accusent un poids moléculaire variant de 816 à 865. Cette différence d'environ 260 est suffisante pour donner des indications très précieuses sur la nature des échantillons que l'on a à examiner.

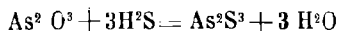
En effet, d'après Muntz, la détermination des acides volatils dans les beurres donne des différences entre certains beurres atteignant 1,2 et 1,3, ce qui permet l'introduction de 15 p. 100 de margarine, sans qu'on puisse déclarer qu'il y a fraude. Mais cette addition au beurre de 15 p. 100 de margarine amène une variation du poids moléculaire de 30 à 35, variation supérieure aux écarts observés par l'auteur.

La cryoscopie ne donnera cependant aucun renseignement sur la falsification du beurre avec la végétaline extraite de l'huile de coco, car le poids moléculaire moyen de cette substance est voisin de celui des beurres.

G. S.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du soufre dans la fonte, et l'acier par l'acide arsénieux. — M. J. THILL (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 342). — La méthode repose sur la réaction suivante :



Pour transformer une molécule d'acide arsénieux en sulfure d'arsenic, il faut donc employer 3 molécules d'hydrogène sulfuré.

1 cc. d'une solution d'acide arsénieux N/10 correspond à 0 gr. 002556 de H²S ou à 0 gr. 0024045 de soufre. Pratiquement, on opère comme dans la méthode où l'on transforme le soufre en hydrogène sulfuré, et on emploie de préférence l'appareil de Franke. On a soin de n'ajouter HCl que très lentement, pour empêcher un dégagement tumultueux du gaz qui rendrait difficile l'absorption de ce dernier par le réactif. Après dissolution complète du métal, on fait passer pendant 10 minutes de l'acide carbonique dans l'appareil, pour chasser les dernières traces d'hydrogène sulfuré. Le réactif destiné à absorber le gaz est constitué par un mélange de 25 cc. d'une solution d'acide arsénieux N/10 avec 50 cc. d'une solution de bicarbonate de soude

saturée à froid. Cette opération étant terminée, on acidule avec quelques cc. d'HCl ; on complète à 500 cc., et on filtre, en recueillant le liquide dans un flacon bien sec. On prélève 100 cc. de la liqueur, on ajoute de l'empois d'amidon, on alcalinise légèrement par du carbonate d'ammoniaque et on titre à l'aide d'une solution d'iode N/50 jusqu'à coloration bleue.

Cette méthode donne les mêmes résultats que celle à l'eau oxygénée et elle a l'avantage d'être beaucoup plus rapide.

J. W.

Dosage du potassium à l'état de chloroplatinate.

— M. F. BOLM (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 348). — Au lieu de rassembler le chloroplatinate sur un filtre taré comme à l'ordinaire, l'auteur propose de dissoudre par l'eau bouillante le chloroplatinate déposé sur le filtre et de recevoir la solution dans une capsule de verre tarée. On évapore au bain-marie et on sèche pendant 1/2 heure à 130 degrés. Il ne faut pas se servir d'une capsule de platine, à cause d'une légère réduction qui se produit toujours. Les résultats obtenus par ce procédé concordent absolument avec ceux fournis par la méthode ordinaire.

J. W.

Solubilité des essences ou d'une partie de leurs constituants dans une solution aqueuse de salicylate de soude.

— M. DUYK (*Bull. Académie de médecine de Belgique* de juin 1899). — Les huiles volatiles d'origine végétale se composent généralement de deux classes de constituants : 1° les principes auxquels elles doivent leurs propriétés médicinales ou leur parfum (alcools, aldéhydes, phénols, cétones, sulfures, etc.) ; 2° les principes qui jouent un rôle secondaire, harmonisant les propriétés organoleptiques des essences et modérant leur odeur (carbures terpéniques).

Il existe un certain nombre de moyens de séparer ces deux classes de corps ; celui que recommande M. Duyk, et qui est très simple, repose sur l'emploi d'une solution aqueuse de salicylate.

Déjà, Conrady, en 1892, avait constaté qu'une solution de salicylate de soude à parties égales a la propriété de dissoudre quelques essences et un certain nombre de produits qui en dérivent, tels que les phénols, le menthol, etc., mais il n'avait tiré de cette observation aucune conclusion pratique ; M. Duyk, au contraire, a multiplié ses expériences ; il les a systématiquement établies, et ses recherches lui ont permis de considérer la solution de salicylate de soude comme pouvant être employée : 1° à établir assez exactement la proportion de certains principes utilisés en médecine ou dans la parfumerie, qui sont contenus dans les huiles volatiles, et à extraire ces principes des dites

huiles volatiles ; 2° à constater la falsification dont ces huiles peuvent être l'objet.

Le pouvoir dissolvant du salicylate de soude atteint son maximum lorsque sa solution aqueuse possède une densité de 1.240, c'est-à-dire lorsque la solution est composée de parties égales de sel et de dissolvant ; la solution est incolore, sirupeuse, incristallisable et très réfringente.

4 cc. de cette solution dissolvent facilement 1 cc. d'un grand nombre d'alcools, d'aldéhydes, d'acétones, de phénols terpéniques libres ; les solutions obtenues sont limpides, mais elles se troublent lorsqu'on y ajoute de l'eau ; le précipité produit se redissout par l'agitation, si la proportion d'eau ajoutée n'est pas trop forte ; lorsque la proportion convenable, qui varie pour chaque substance, est dépassée, le trouble demeure permanent, et le phénomène observé est le même que celui qui se produit lorsqu'on additionne d'eau une solution alcoolique d'une essence quelconque.

3	cc.	5	d'eau	distillée	amènent	la	précipitation	de	l'eugénol.
2		5	—	—	—	—	—	—	du géraniol.
2		5	—	—	—	—	—	—	de la benzaldéhyde.
2		0	—	—	—	—	—	—	du carvol.
1		7	—	—	—	—	—	—	du citral.
1		5	—	—	—	—	—	—	du cinéol.
1		5	—	—	—	—	—	—	de l'aldéhyde cinnamique.
0		5	—	—	—	—	—	—	du citronnelle.

Tous ces corps sont solubles en toutes proportions dans le salicylate de soude ; d'autres (camphre, menthol, thymol), qui affectent la forme cristalline, sont peu solubles et, ce qui est assez curieux, ces mêmes corps sont plus facilement solubles quand on opère sur les essences que les renferment.

Parmi les alcools terpéniques. il n'y a guère que le santalol (alcool sesquiterpénique) qui soit insoluble dans le salicylate.

Les solutions de salicylate ne dissolvent pas les combinaisons étherées des corps dont nous venons de parler ; ainsi, l'éther acétique du géraniol est insoluble, alors que le géraniol lui-même est soluble en toutes proportions ; sont également insolubles les composés phénoliques à fonctions multiples (anéthol, apiol, etc.).

Les hydrocarbures terpéniques sont également insolubles ; quelques-uns (cymol, limonène, menthène) sont très légèrement attaqués.

Lorsqu'on agite une solution de salicylate de soude avec une essence qui, comme l'essence de térébenthine, ne renferme que des carbures, on constate que le mélange se sépare en deux couches et que la couche supérieure n'a pas diminué.

Si, au contraire, l'essence est constituée par un composé oxygéné libre, comme l'essence d'amandes amères (qui est formée d'aldéhyde benzoïque associée à des traces d'acide cyanhydrique), la dissolution est complète.

Lorsque la composition de l'essence est complexe, la solution de salicylate dissout les composés oxygénés libres, à l'exclusion des hydrocarbures et des éthers. Il peut arriver que ces principes insolubles soient en faible proportion dans l'essence ; dans ce cas, la dissolution de l'essence est complète et les principes insolubles se dissolvent à la faveur des principes solubles.

Lorsque l'essence renferme un principe alcoolique à l'état libre et à l'état d'éther, on procède de la manière suivante : on traite l'essence par le salicylate de soude, qui dissout le composé alcoolique libre ; puis, on saponifie par la soude alcoolique la partie insoluble ; l'alcali met en liberté une nouvelle quantité de composé alcoolique, qu'on sépare par un nouveau traitement avec la solution de salicylate de soude ; c'est ce qu'on doit faire pour l'essence de menthe.

Si l'on désire séparer les composés solubles d'une essence qui en contient une grande proportion, on doit prendre la précaution de faire agir, sur cette essence, une solution de salicylate relativement diluée, afin de ne pas s'exposer à entraîner des composés insolubles, maintenus en dissolution à la faveur des principes solubles.

Si, au contraire, l'essence ne contient qu'une faible proportion de principes solubles, la solution doit être concentrée.

Dosage du phénol dans l'urine. — M. NEUBERG (*Bull. Soc. chim.*, 5 juillet 1899, p. 685, d'après *Zeit. phys. Ch.*, t. 27, p. 423-434). — La méthode de Kossler et Penny donne des résultats précis avec les solutions de phénol et l'urine normale ; mais ces résultats sont trop élevés avec les urines sucrées. La distillation en présence de SO^+H^2 donne, dans ce cas, des produits aldéhydiques ou cétoniques fixant l'iode de la liqueur titrée employée pour effectuer le dosage. Pour éliminer cette cause d'erreur, on peut préparer le liquide à titrer comme l'indiquent Kossler et Penny, et le chauffer pendant 15 minutes au bain-marie avec 1 gr. de soude caustique et 6 gr. d'acétate de plomb. On distille ensuite, jusqu'à ce que le distillatum ne réduise plus le nitrate d'argent ammoniacal. On acidifie à ce moment par SO^+H^2 et on recueille le liquide distillé, avec lequel on termine le dosage suivant le procédé Kossler et Penny.

G. S.

La paradiazonitraniline pour la recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine. — M. LEOVICI (*Wiener medicin. Blätter*, 23 mars 1899). — Riegler, de Jassy, a proposé l'emploi de la paradiazonitraniline pour la recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine ; ce réactif est une solution de 8 gr. de paradiazonitraniline dans 25 cc. d'eau, additionnée de 6 cc. de SO^+H^2 concentré et pur, et

on complète 500 cc. Cette solution se conserve bien à l'obscurité et on n'a qu'à la filtrer de temps à autre.

Lorsqu'on mêle à une solution aqueuse de bilirubine un excès du réactif mentionné ci-dessus, la matière colorante de la bile entre en combinaison avec la paradiazonitraniline, et il se produit des flocons d'une couleur violette ; ces flocons sont solubles dans le chloroforme, l'alcool, le sulfure de carbone et la benzine, et ces liquides se colorent en rouge ou en violet, suivant la quantité de matière colorante en solution.

Le même phénomène se produit lorsqu'on agite le réactif à la paradiazonitraniline avec une solution chloroformique de bilirubine.

Avec une solution aqueuse et alcaline de biliverdine, le réactif en question détermine aussi la formation de flocons de couleur rouge, solubles dans l'alcool et le chloroforme, qui prennent une couleur violette ; la même réaction a lieu lorsqu'on mêle le réactif à une solution aqueuse de biliverdine.

Pour rechercher les matières colorantes de la bile dans l'urine, on prend 20 cc. d'urine dans un tube, et on ajoute 5 cc. de chloroforme ; on agite et on laisse reposer ; le chloroforme se dépose avec l'aspect d'une émulsion ; on décante la couche aqueuse supérieure, et on additionne la liqueur chloroformique de 6 cc. d'alcool ; on ajoute 2 cc. de réactif à la paradiazonitraniline et on agite ; si l'urine contient des matières colorantes de la bile, la couche de chloroforme qui se forme est colorée en rouge ; l'urine normale, traitée de la même manière, donne au chloroforme une couleur jaune clair.

Recherche du sucre de canne dans le vin, les liqueurs et le lait. — M. PAPASOGLI (*Pharmac. Centralhalle*, 1899, p. 233). — On prend 15 cc. du liquide à examiner, qu'on décolore au moyen du noir animal ; on filtre et on ajoute 1/2 cc. de solution de nitrate de cobalt à 5 p. 100 et 2 cc. de lessive de soude à 50 p. 100 ; on obtient, d'après l'auteur, une *coloration améthyste intense*. S'il y a du sucre de raisin dans le liquide, la coloration est bleue et passe au vert clair ; on obtient encore la coloration améthyste caractéristique du sucre de canne lorsque la proportion est de 1 p. 100 de ce dernier contre 9 p. 100 de glucose.

Avant l'essai, le vin doit être déféqué par l'acétate de plomb ; il en est de même pour le lait, qui doit, en outre, être dilué de 2 parties d'eau. Les matières gommeuses, la dextrine, doivent être éliminées par l'acétate de plomb. C. F.

Recherche de l'huile de sésame dans les huiles vieilles. — M. SOLTSIEN (*Pharmac. Centralhalle*, 1899, p. 92). — Dans une huile rance, il est impossible de décèler 10 p. 100 d'huile de sésame par la réaction habituelle. Au bout de huit à

dix semaines de vieillissement d'une huile additionnée de 10 p. 100 de sésame, l'auteur n'obtenait qu'une réaction indiquant en apparence 1 p. 100. Plus tard, celle-ci disparaissait complètement.

C. F.

Moyen de différencier le lait de femme du lait de vache. — M. UMIKOFF (*Pharmac. Zeit.*, 1899, p. 253). — Si l'on chauffe au bain-marie, à 60 degrés, un mélange de 2 parties de lait de femme avec 1 partie d'une solution d'ammoniaque à 10 pour 100, le liquide prend, au bout de quinze à vingt minutes, une coloration rose-violet. Rien de semblable ne se produit avec le lait de vache ou de chèvre.

BIBLIOGRAPHIE

Dictionnaire des combinaisons du carbone, par RICHTER (Le Soudier, libraire, 174, boulevard Saint-Germain, Paris). Prix du fascicule : 2 fr. 25. — M. Richter a publié, en 1883, des *Tables des combinaisons du carbone* ; il a remanié ces tables, qui ne comprenaient que 16,000 corps, et il les a transformées en un *Dictionnaire*, qui comprendra 35 fascicules mentionnant 65,000 corps environ ; l'arrangement et la disposition de l'ouvrage sont restés les mêmes ; il s'est conformé, pour la nomenclature, aux résolutions votées par le Congrès de Genève de 1892 ; à côté du nom du plus grand nombre des corps mentionnés dans le *Dictionnaire des combinaisons du carbone*, se trouve une annotation qui renvoie au *Traité de Chimie organique* de Belstein.

Pour les combinaisons du carbone dans lesquelles entrent l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le soufre et le phosphore, ces corps simples sont placés, dans les formules, dans l'ordre où ils figurent dans l'énumération précédente ; les autres corps simples sont placés d'après l'ordre alphabétique des lettres symboliques par lesquelles les chimistes les désignent.

M. Richter a adopté l'ordre suivant : il mentionne, d'abord, les composés dans lesquelles 1 atome de carbone est combiné avec 1 élément ; puis viennent les combinaisons formées par C^1 avec 2, 3, 4, 5... éléments ; viennent ensuite, dans le même ordre, les combinaisons de C^2 , C^3 , C^4 ... avec 1, 2, 3, 4, 5... éléments.

Nous avons reçu les six premières livraisons du *Dictionnaire* de M. Richter, qui conduisent jusqu'à C^7 combiné avec 3 éléments.

C. G.

Analyses électrolytiques, par AD. MINET. — 1 vol. de 176 pages de l'Encyclopédie des aide-mémoire (Gauthier-Villars et Messon, éditeurs, à Paris) Prix : 2. fr 50. — M. Minet a déjà publié, dans l'Encyclopédie des aide-mémoire, plusieurs volumes sur les questions électrochimiques. Ce nouveau volume vient les compléter ; en l'écrivant, M. Minet a pensé qu'il pourrait être lu par des chimistes peu familiarisés avec cette science ; aussi, en a-t-il rappelé quelques principes, de façon que l'opéra-

teur ait une conception nette des bases sur lesquelles s'appuient les méthodes d'analyse électrolytique mises en pratique.

Après avoir fait un historique rapide de la question, l'auteur passe en revue les principaux appareils : sources d'électricité, instruments de mesure et de réglage, appareils électrolytiques, etc., généralement appliqués dans l'analyse par électrolyse.

Il s'occupe ensuite de l'analyse qualitative et de l'analyse quantitative des métalloïdes, pour lesquelles l'électrolyse n'a eu que des applications très limitées.

M. A. Minet s'étend longuement sur l'analyse électrolytique quantitative des métaux individuels, c'est-à-dire des métaux se trouvant isolés à l'état de dissolution, et sur la séparation et le dosage des métaux mélangés à l'état de sels dissous.

Pour chacune de ces parties, les méthodes décrites par l'auteur ont déjà reçu la consécration de la pratique.

Le dernier chapitre est consacré à la séparation et au dosage des métaux à l'état d'alliages ; M. A. Minet y rappelle les recherches intéressantes de M. Hollard sur les analyses par voie électrolytique des cuivres, bronzes, laitons et plombs industriels.

En résumé, ce volume est très documenté ; il sera lu avec intérêt par les électriciens et avec fruit par les chimistes.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Association internationale des chimistes s'occupant des cuirs et peaux. — M. Ferdinand Jean, l'un de nos collaborateurs les plus assidus, rédacteur en chef de la *Revue de chimie industrielle*, président du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, a été délégué par l'industrie des cuirs et peaux pour assister à la réunion de l'*Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux*, qui s'est tenue, cette année, à Copenhague, du 28 août au 1^{er} septembre.

Nous ferons connaître prochainement à nos lecteurs les résolutions prises dans cette réunion.

Nous sommes heureux d'annoncer, dès aujourd'hui, que M. Ferdinand Jean a été nommé vice-président de l'*Association* et que, sur sa proposition, il a été décidé que la prochaine réunion de cette *Association* aurait lieu à Paris en 1900.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 22 avril au 23 mai 1899 (1).

288.182. — 25 avril 1899. — **Graham.** — Procédé et appareils perfectionnés pour la fabrication de la soude caustique et du sodium.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

- 288.254. — 25 avril 1899. — **Badoil et Graziani**. — Production d'un nouveau goudron avec le genêt épineux.
- 288.639. — 8 mai 1899. — **Société Farbenfabriken**. — Procédé pour la préparation d'éthers de l'acide carbonique.
- 288.666. — 9 mai 1899. — **Liesegang**. — Procédé pour augmenter la solubilité de la dextrine.
- 288.763. — 12 mai 1899. — **Rigg**. — Mode de production de l'oxyde de zinc et du carbonate de zinc à l'aide de minerais ou autres matières contenant du zinc.
- 288.792. — 13 mai 1899. — **Société générale pour la fabrication des matières plastiques**. — Nouvelle composition pour la fabrication du celluloid.
- 288.820. — 13 mai 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline**. — Procédé pour la fabrication des acides o et p-dinitrodibenzylaniline-sulfonique et de leurs homologues.
- 288.876. — 16 mai 1899. — **Raison sociale D^r Lorenz Noehfolger D^r J. Lütgens**. — Procédé et appareil pour sécher et transporter simultanément les superphosphates et d'autres matières.
- 288.957. — 17 mai 1899. — **Klar et Schulze**. — Procédé pour la production de mélanges d'air et d'alcool à l'effet de convertir directement l'alcool éthylique et ses homologues ou leurs mélanges en aldéhydes correspondants.
- 289.082. — 23 mai 1899. — **Eycken Leroy et Moritz**. — Nouvelles électrodes dont la combinaison forme un électrolyseur à usage quelconque, mais plus spécialement destiné à la fabrication électrolytique d'alcali et de chlore au moyen de chlorures alcalins.
- 289.100. — 23 mai 1899. — **Mc. Dougall**. — Perfectionnements apportés à la fabrication des acides azotique, azoteux et sulfurique, ainsi que des oxydes d'azote.

ON DEMANDE A ACHETER d'occasion un **Polarimètre Laurent à pénombres**, un **Microscope** et une **Balance de précision**. — S'adresser à M. Rocques, 41, Avenue Laumière.

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.

JEUNE CHIMISTE, 22 ans, très au courant des analyses, connaissant l'allemand, désire une place dans un laboratoire ou dans l'industrie. — Bonnes références.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche des falsifications dans les superphosphates d'os.

Par M. HENRI LASNE.

(Suite et fin) (1).

II. COMPOSITION CHIMIQUE.

La composition chimique des superphosphates d'os offre des caractères qui permettent presque toujours de découvrir les adultérations, quand les analyses sont faites avec une exactitude rigoureuse et les comparaisons rationnellement établies.

Pour avoir un point de départ certain, j'ai d'abord analysé des os purs, de la nature de ceux qui sont utilisés industriellement.

I. *Os de bœuf*, parties compactes des os longs, débouillis longtemps, séchés et broyés dans mon laboratoire.

II. *Déchets de la fabrication des boutons* (dentelles d'os), parties compactes d'os longs de bœuf, incinérés.

III. *Os dégelatinés*, reçus entiers d'une fabrique de gélatine, nettoyés et broyés dans mon laboratoire.

Voici les résultats obtenus.

	I	II	III
Humidité	5,17	}	6,96
Matière organique . . .	24,88		13,50
Résidu insoluble	0,013	0,036	0,122
Ac. phosphorique	27,67	39,68	32,04
Ac. carbonique	3,77	3,16	3,37
Ac. sulfurique	0,100	0,263	0,145
Chaux	36,52	53,12	41,48
Magnésie	0,724	1,37	0,87
Oxyde de fer	0,014	0,073	0,041
Alumine	0,0065	0,006	0,008
Soude	0,78	1,16	1,15
Potasse	Traces	0,04	Traces
Fluorure de calcium . . .	0,051	0,070	0,077
Chlorure de calcium . . .	0,123	0,094	0,045
Totaux . . .	99,82	99,84	99,76
Azote	3,89		1,29
Carbone	8,12		4,80

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 325.

Pour permettre les comparaisons ultérieures, il convient de rapporter les autres corps à l'acide phosphorique, ce qui est fait dans le tableau suivant, dans lequel figure la chaux totale, telle qu'elle est obtenue au dosage, une partie ayant été défalquée dans le tableau précédent pour saturer le fluor et le chlore.

On a, pour 100 d'acide phosphorique :

	I	II	III
	—	—	—
Résidu insoluble.	0,047	0,091	0,384
Chaux	132,3	134,1	129,6
Magnésie.	2,62	3,45	2,71
Oxyde de fer.	0,051	0,184	0,128
Alumine.	0,023	0,015	0,025
Soude	2,82	2,92	3,59
Fluorure de calcium.	0,184	0,176	0,240
Chlorure de calcium	0,445	0,237	0,140

Il y a lieu de discuter l'importance relative de ces différents chiffres au point de vue qui nous occupe.

Dans la fabrication, il s'introduit nécessairement un certain nombre d'éléments étrangers, sous forme de poussières, de balayures, etc., qu'il serait injuste de considérer comme des falsifications intentionnelles : cela impose une certaine mesure dans les comparaisons.

D'autre part, l'acide sulfurique employé à la fabrication n'est pas pur : on emploie le plus souvent de l'acide ayant traversé la tour de Glover et ayant dissous du sesquioxyde de fer échappé aux fours à pyrite, un peu de chaux et d'alumine ; il contient, en outre, des traces très faibles de plomb et d'arsenic.

Par l'analyse de deux superphosphates d'os purs, entièrement fabriqués devant moi, j'ai pu me rendre compte de l'ordre de grandeur de ces variations. Comme on le verra plus loin, elles n'ont aucun rapport avec celles qui proviennent de l'addition frauduleuse, ce qui permet de conclure le cas échéant.

Voici l'analyse de ces superphosphates.

	I	II
	—	—
Acide phosphorique soluble à l'eau.	13,88	11,04
— — au citrate	4,22	7,56
— — à l'acide fort	0,61	1,02
Total.	<u>18,71</u>	<u>19,62</u>
Chaux totale	25,07	26,31
Alumine	0,052	0,034

Chlorure de calcium	0,024	0,028
Fluorure de calcium	Traces	Traces
Résidu insoluble sur filtre taré.	2,03	2,07
— incinéré	0,22	0,25
Azote total.	0,73	0,75
— du résidu insoluble	0,08	0,08

Dans ce tableau, nous avons omis à dessein le sesquioxyde de fer, à cause de l'apport fait par l'acide sulfurique, qui vient troubler le résultat.

Nous trouvons, en rapportant ces chiffres à 100 d'acide phosphorique :

	I	II
Chaux totale	134,0	134,1
Alumine	0,278	0,173
Chlorure de calcium.	0,128	0,142

Comme on le voit, la proportion de chaux et d'alumine a légèrement augmenté. Celle de chlorure de calcium n'a diminué que très peu, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre. Nous verrons que, quand il y a du fluorure de calcium dans un phosphate, il en reste dans le produit final les 2/3 ou les 3/4 de la quantité initiale. Il ne faut pas oublier, en effet, que, dans la fabrication, on emploie le moins possible d'acide et que c'est du phosphate acide de chaux qui seul produit l'acidité de la masse, c'est-à-dire un acide relativement très peu énergétique.

Plâtre. — Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, l'addition du plâtre est souvent imposée au fabricant par les exigences même de l'acheteur. Il ne serait donc pas légitime de confondre cette addition avec d'autres fraudes beaucoup plus coupables, et il convient de dégager cette influence. Voici, à cet égard, l'analyse de deux superphosphates plâtrés.

I 85 poudre d'os et 15 de plâtre.

II 70 » » et 30 »

	I	II
Acide phosphorique soluble à l'eau.	8,70	10,17
— au citrate	9,11	6,53
— à l'acide fort.	0,27	0,28
Total.	18,02	16,98
Chaux totale	27,54	29,58
Alumine	0,077	0,074

Chlorure de calcium.	0,043	0,047
Fluorure de calcium.	Traces	Traces
Résidu insoluble sur filtre taré.	2,55	2,80
— incinéré	0,82	0,81
Azote total.	0,67	0,79
— du résidu insoluble.	0,063	0,085

Rapporté à 100 d'acide phosphorique :

	I	II
Chaux totale.	146,0	174,0
Alumine.	0,427	0,436
Chlorure de calcium	0,238	0,276

Par la comparaison de ces deux tableaux, on voit que l'addition de plâtre augmente, non seulement le rapport de la chaux à l'acide phosphorique, mais aussi, quoique dans une faible mesure, l'alumine et le chlorure de calcium. Le résidu insoluble se trouve également augmenté, et il est facile de reconnaître, dans ce résidu, la présence du sulfate de baryte. On comprend qu'il soit important d'avoir, d'abord, reconnu au microscope la présence du plâtre, ce qui permet de tenir compte, dans l'interprétation des résultats, des variations de composition qui en résultent.

D'un autre côté, si l'on est assuré, d'après l'examen microscopique, de l'absence de phosphate minéral, on peut calculer, d'après le rapport de l'acide phosphorique à la chaux, la quantité de plâtre ajoutée.

Phosphates minéraux. — On choisit, pour l'usage frauduleux, des phosphates relativement purs et de titre peu élevé. Les craies phosphatées de la Somme, plus ou moins enrichies, ont été plus particulièrement employées. J'ai trouvé également des phosphates d'Algérie, quoique plus rarement. Les *river-pebbles* de la Floride, les phosphates de la Caroline, les phosphates concrétionnés du bassin méditerranéen, pourraient également être employés. Quoique ces phosphates soient relativement purs, ils apportent à la composition du superphosphate des modifications caractéristiques.

Chaux. — Comme on emploie de préférence des phosphates à titre peu élevé, à faible résidu insoluble, et, par suite, relativement riches en carbonate de chaux, le rapport entre la chaux et l'acide phosphorique se trouve fortement augmenté. C'est ainsi que les craies phosphatées de la Somme contiennent 2 de chaux, et au-delà, pour 1 d'acide phosphorique. Ce caractère ne pouvant être invoqué que si l'on a reconnu l'absence du plâtre,

il est nécessaire, en présence de ce dernier, de pousser plus loin la recherche.

Alumine. — Les phosphates naturels contiennent des quantités d'alumine relativement élevées, ce qui fournit à ce caractère une grande valeur, à la condition de donner à l'analyse une précision suffisante.

Les plus purs des phosphates, à cet égard, sont les craies phosphatées de la Somme. Mais on y trouve encore de 0,40 à 0,50 p. 100 d'alumine pour un titre en acide phosphorique de 20 à 25. La proportion d'alumine s'élève donc, pour 100 parties d'acide phosphorique, de 2 environ. On voit que l'addition de craie phosphatée contribue à augmenter le rapport de l'alumine à l'acide phosphorique dans une mesure suffisante pour être reconnue à l'analyse. Ce caractère est encore plus marqué pour les phosphates d'Algérie, dans lesquels le rapport de l'alumine à l'acide phosphorique atteint 3 p. 100.

Fluorure de calcium. — La présence du fluorure de calcium dans les superphosphates d'os constitue un caractère de la plus grande importance. Les os, comme nous l'avons vu, ne contiennent que des traces de fluor ; les phosphates minéraux, au contraire, en sont fortement chargés, et j'ai montré, par de nombreuses analyses, que, dans les phosphates d'origine sédimentaire, le rapport du fluor au phosphore était de 1 atome du premier pour 3 atomes du second, comme dans l'apatite, ce qui correspond à 18,31 de fluorure de calcium pour 100 d'acide phosphorique.

À la fabrication, il est vrai, une partie du fluor se dégage à l'état de fluorure de silicium ; mais l'expérience démontre que cette partie est relativement minime, et qu'elle est comprise entre le quart et le tiers de la quantité totale. On retrouve donc, dans le superphosphate additionné d'un phosphate d'origine sédimentaire, une proportion de fluor qui permet de conclure en toute assurance.

Ce caractère pourrait se trouver en défaut avec certains phosphates concrétionnés, qui sont parfois très pauvres en fluor. Mais ces phosphates, assez rares sur le marché, sont d'un prix élevé et ne sont pas employés. On serait averti de leur présence à l'examen microscopique, et, d'un autre côté, il arrive que la recherche du *manganèse*, contenu assez abondamment dans tous ceux que j'ai examinés, permettrait de confirmer leur présence par un caractère chimique.

Résidu insoluble. — Le résidu insoluble est notablement augmenté par l'addition du phosphate naturel ; il serait pourtant

difficile de se contenter d'une preuve de cette nature, l'augmentation pouvant tenir, soit à une cause fortuite, soit à l'addition voulue de sable, en vue d'abaisser le titre ; dans ce dernier cas, il est vrai, la proportion du résidu insoluble devient très élevée.

Mais un caractère du résidu insoluble qui est propre aux phosphates minéraux, quoiqu'il ne soit pas constant, c'est la présence de l'acide titanique, facile à décèler, grâce aux réactions colorées indiquées par M. Lévy. Une fois sa présence constatée, on peut le doser, si cela paraît utile.

On peut aussi rechercher et doser le sulfate de baryte dans le résidu insoluble, ce qui, à défaut de l'examen microscopique, donne un renseignement précis, relativement à l'addition du plâtre.

En résumé, les dosages de la chaux, de l'alumine et du fluor, comparés à l'acide phosphorique, éventuellement la recherche et le dosage du manganèse, du nickel, du cobalt et de l'acide titanique, suffisent à établir la certitude en corroborant le résultat de l'examen microscopique.

Voici, comme exemple, l'analyse d'un superphosphate d'os fraudé avec de la craie phosphatée très riche :

Acide phosphorique soluble eau et citrate.	17,33
— total.	18,39
Chaux	25,51
Alumine.	0,12
Sesquioxyde de fer	0,31
Fluorure de calcium	0,97
Chlorure de calcium	0,054
Résidu insoluble	0,88
Azote	0,66

Soit, pour 100 d'acide phosphorique :

Chaux	139
Alumine.	0,65
Fluorure de calcium.	5,16
Chlorure de calcium.	0,29

L'examen microscopique indique la présence de la craie phosphatée et l'absence de plâtre. La teneur normale en chlorure de calcium démontre, comme on le verra, l'absence du phosphate précipité. Les chiffres ci-dessus permettent, dès lors, de calculer que 6 à 7 unités d'acide phosphorique proviennent du phosphate minéral, chiffre obtenu indépendamment par les dosages de la chaux, de l'alumine et du fluor et confirmé encore par le résidu insoluble.

Phosphate précipité. — Comme il a été dit, on ne peut compter sur le microscope pour déceler la présence du phosphate précipité.

Un mot seulement du phosphate précipité *minéral*, produit peu répandu et peu employé. Il entraîne avec lui une partie des impuretés du minéral qui l'a fourni, notamment l'alumine et le fluorure de calcium. Si donc on reconnaît la présence de ces corps dans le produit, sans que le microscope accuse d'éléments figurés, on peut invoquer, pour les expliquer, soit le phosphate précipité minéral, soit l'emploi, dans l'attaque des os, d'une solution de phosphate minéral dans l'acide sulfurique.

Dans ces deux cas, la chaux sera en défaut, à moins qu'il n'y ait addition de plâtre.

C'est le phosphate précipité d'os qui est le plus répandu. Ce produit, composé en majeure partie de phosphate bicalcique, contient moins de chaux que les os, mais un peu plus d'alumine; cet excès est néanmoins assez faible pour laisser des doutes, et, si le superphosphate est simultanément plâtré, le défaut de chaux se trouve masqué.

Le seul caractère qui me paraisse mériter confiance est tiré de la présence d'un excès de chlorure de calcium. En effet, les os sont acidulés par l'acide chlorhydrique, et la solution est précipitée par un lait de chaux ajouté en proportion convenable pour obtenir du bicalcique; il y a entraînement d'un peu de chlorure de calcium, probablement combiné, car les lavages ne parviennent pas à l'enlever; sa présence est constante dans les produits industriels. Ainsi qu'il a déjà été indiqué, le chlorure de calcium n'est que très partiellement décomposé à l'attaque par l'acide, et la majeure partie se retrouve dans le superphosphate.

On peut objecter qu'il est loisible au fabricant d'ajouter de l'acide chlorhydrique à l'attaque, s'il espère obtenir ainsi un meilleur résultat; mais cette raison est spécieuse, parce que, d'une part, à équivalence, l'acide chlorhydrique est plus coûteux que l'acide sulfurique et que, de l'autre, il est déjà assez difficile de retenir les gaz acides qui se dégagent normalement de l'opération sans les augmenter à plaisir. On peut dire également que le fabricant, pour éviter la fermentation des os qu'il conserve en magasin, peut les asperger de chlorure de sodium ou d'hypochlorite. Mais cela serait bien coûteux. Dans les deux cas, d'ailleurs, on trouverait du chlore en proportion bien supérieure à celle que nous allons indiquer, et, de ce fait, l'attention serait éveillée.

Voici l'analyse d'un superphosphate dans la composition

duquel il est entré 86 kilos de poudre d'os et 14 kilos de phosphate précipité :

Acide phosphorique soluble à l'eau . .	13,17
— — au citrate.	5,88
— — aux acides.	0,24
Total	19,29
Chaux	24,86
Alumine	0,08
Chlorure de calcium	0,167
Azote total	0,70
— du résidu insoluble	0,06

Ces chiffres, rapportés à 100 d'acide phosphorique, donnent :

Chaux	128,
Alumine	0,42
Chlorure de calcium	0.87

On voit que le rapport de la chaux est descendu bien au-dessous du chiffre habituel ; le rapport de l'alumine s'est élevé à peu près au même point que par l'addition du plâtre (alumine provenant de la chaux employée à la précipitation) ; mais le chiffre du chlorure de calcium est environ 7 fois plus fort que dans les superphosphates purs et 3 fois ce qu'il est dans les superphosphates plâtrés.

S'il y avait addition simultanée de plâtre, le rapport de la chaux perdrait toute signification ; mais les chiffres relatifs à l'alumine et au chlorure de calcium seraient exagérés encore davantage.

L'addition simultanée de phosphate minéral peut aussi ramener le rapport de la chaux à sa valeur normale ; mais, dans ce cas, on trouve les caractères propres à ce phosphate.

Cendres d'os. — L'analyse chimique semble devoir se trouver en défaut pour en déceler la présence. Cependant, il y a lieu à examen. Nous traiterons plus loin la question de l'azote, et nous verrons que la faible teneur relative du produit ne peut-être invoquée comme preuve absolue.

Baucoup de cendres d'os de la Plata, provenant d'os qui, restés longtemps au contact du sol, se sont partiellement fossilisés, contiennent une proportion notable de manganèse ; c'est un indice, car il est difficile de déceler la présence du manganèse dans les os purs. Elles contiennent également une forte quantité de résidu insoluble. Ces caractères ne pourraient servir à reconnaître la présence de cendres d'os plus pures.

Dans ce cas, on peut recourir à la recherche d'un caractère assez inattendu : l'incinération n'est jamais complète, et il reste toujours un peu de charbon. Ce charbon est tellement divisé qu'il traverse les filtres après dissolution du produit. Mais si, dans la liqueur déposée ou filtrée, on forme, par l'ammoniaque, un précipité partiel, et qu'on le recueille sur un filtre, ce précipité retient les parcelles de charbon. Si l'on redissout alors le précipité avec ménagement, par l'acide chlorhydrique étendu, le filtre reste tapissé d'un léger résidu noir, caractéristique de l'addition de cendres d'os.

Azote. — Les superphosphates d'os dégelatinés contiennent le plus souvent 0,70 à 0,90 d'azote. Mais cette teneur, dépendant de la perfection du traitement des os à l'autoclave, est assez variable. Certaines poudres d'os, surtout de provenance étrangère, sont plus complètement privées de matière organique et donnent des superphosphates titrant jusqu'à 20 p. 100 d'acide phosphorique et seulement 0,45 d'azote. On ne peut donc pas invoquer la faiblesse du titre en azote comme une preuve de falsification. Cependant, comme l'usage est de garantir 0,60 p. 100 d'azote au minimum, les fraudeurs peuvent être amenés à ajouter au produit des matières azotées étrangères, quand les mélanges auxquels ils se livrent sont de nature à abaisser le titre. Il y a donc quelque intérêt à rechercher ces matières.

Inutile d'insister sur les produits ammoniacaux, l'azote ammoniacal étant facile à décéler. Certains résidus d'usine à gaz, connus sous le nom de *crud-ammonia*, sont particulièrement dangereux : on y trouve des cyanures.

L'azote peut être ajouté sous forme organique : viande, cuir, corne, résidus de fabrique de gélatine. Ces substances sont insolubles dans l'acide étendu. Il y a donc intérêt à doser l'azote du résidu insoluble. Dans les superphosphates d'os normaux, il reste toujours quelques débris de corne ou de viande ; mais l'azote qui en provient ne dépasse jamais 0,4 p. 100. Si donc on trouve un chiffre plus élevé, on peut considérer comme très probable l'addition d'une matière azotée, et il y a lieu de penser que cette addition coûteuse n'est pas bénévole, mais qu'elle a pour but de masquer l'appauvrissement provenant du mélange de produits non azotés, sur lesquels on doit porter à nouveau l'attention.

En résumé, l'analyse chimique n'est pas du tout impuissante, comme on s'est plu longtemps à l'affirmer, à décéler la fraude des superphosphates d'os. Mais la vérité est qu'il n'y a pas et *qu'il ne peut pas y avoir* de procédé simple, aveuglement applicable à tous les cas. Les opérations sont laborieuses, complexes et délicates.

Elles ne sont donc praticables que si la question le mérite, soit à cause de l'intérêt scientifique qu'elle présente, soit qu'il s'agisse d'un marché important. Mais il est possible d'arriver à une certitude et à une preuve, grâce aux caractères simultanés fournis par l'examen microscopique et par l'analyse chimique.

Je les résume brièvement :

1° Reconnaître la présence du plâtre au microscope, ou, à défaut, en recherchant le sulfate de baryte dans le résidu insoluble. L'interprétation des résultats diffère selon qu'on a reconnu ou non le plâtre.

2° Doser l'acide phosphorique total, auquel on rapporte les autres dosages.

3° Doser la chaux. Le rapport à 100 d'acide phosphorique doit être compris entre 129 et 134. Un défaut indique la présence du phosphate précipité ; un excès, s'il n'y a pas de plâtre, révèle la présence d'un phosphate minéral.

4° Doser l'alumine et le fer, ce dernier ne servant qu'accessoirement, puisqu'il peut être amené par l'acide sulfurique. Le rapport de l'alumine à 100 d'acide phosphorique ne doit pas dépasser 0,30 en l'absence du plâtre et 0,50 en sa présence.

5° Doser le chlorure de calcium. La quantité maxima est de 0,15 p. 100 d'acide phosphorique, si le superphosphate est pur, et de 0,30 s'il est seulement plâtré. Un excès indique comme très probable l'addition de phosphate précipité.

6° Doser le fluor. Il ne doit se trouver qu'en trace difficile à reconnaître en opérant sur 10 grammes ou même 20 grammes. Sa présence permet, non seulement de conclure avec certitude à l'addition de phosphate minéral, mais encore d'évaluer sa proportion. En effet, la quantité d'acide phosphorique ayant cette origine sera donnée en multipliant le poids de fluorure de calcium

trouvé par $\frac{4}{3} \times \frac{100}{48,31}$.

7° Ces indications se trouvent confirmées par la recherche, et, au besoin, par le dosage du manganèse, du nickel, du cobalt, de l'acide titanique, corps qui se rencontrent fréquemment dans les produits minéraux, mais non dans les os.

8° Doser l'azote total et l'azote du résidu insoluble. Ce dernier ne doit pas dépasser 0,10 p. 100 du superphosphate, surtout si l'azote total n'atteint pas 0,70 p. 100. Rechercher l'ammoniaque et l'azote des cyanures.

Toutes ces analyses sont fort délicates, et la conclusion ne peut avoir de valeur que si elles sont d'une exactitude absolument rigoureuse.

Dosage de la matière grasse dans le lait

Par M. R. LÉZÉ,

Professeur à l'école de Grignon.

Il existe de très nombreux procédés de dosage de la matière grasse du lait ; le but constant poursuivi par les chimistes qui les découvrent et les publient est d'arriver à doser rapidement cette matière grasse, sans cependant rien sacrifier de l'exactitude nécessaire.

La méthode de Ramschen, étudiée et perfectionnée au laboratoire de l'École de Grignon, par M. Fouard, semble bien remplir les conditions ci-dessus exprimées.

Elle est extrêmement pratique, les résultats sont exacts et vite obtenus ; voici en quoi elle consiste :

On prépare un mélange de :

8 gr. de potasse caustique.

10 cc. d'ammoniaque pure du commerce.

55 cc. d'alcool éthylique.

15 cc. d'alcool amylique.

On laisse fondre la potasse, et enfin on complète à 100 cc. avec de l'ammoniaque.

C'est par ce mélange qu'on traite le lait à chaud. Aucune saponification ne se produit ; la matière grasse s'isole avec une grande netteté et on peut la mesurer en volume.

Dans le commerce, chez les fabricants de verrerie de précision pour laboratoires, on trouve des ballons à long col gradué de tous formats. Pour l'analyse qui nous préoccupe, on choisit un ballon dont le réservoir ait 50 à 60 cc. de capacité, le col étant gradué en cc. et fractions au dixième sur 2 à 3 cc. environ.

Dans le ballon, on fait couler doucement 36 cc. de lait et 10 cc. du mélange ci-dessus ; puis on plonge le ballon dans un bain-marie bouillant, en roulant le col de temps à autre entre les mains, pour provoquer une agitation méthodique modérée et faciliter la réunion des globules-gras.

En une douzaine de minutes, l'opération est terminée ; la matière grasse isolée apparaît nettement à la surface ; on la fait monter dans la graduation en ajoutant de l'eau chaude, et on en mesure le volume en maintenant le ballon dans un bain-marie à 40 degrés environ.

A cette température, la densité de la matière grasse du beurre est à peu près 0,90. Soit v le volume observé.

Le poids est $v \times 0,90$, et, pour un litre, ce poids est

$$v \times 0,90 \times \frac{1000}{36}$$

C'est donc, en chiffres, le quart du volume $\left(\frac{0,90}{36}\right)$, qui va exprimer la quantité de matière grasse.

S'il y a 1 cc. 8, cela fait 45 grammes de beurre par litre.

Nous avons déjà, M. Fouard à Grignon et moi-même dans mon laboratoire particulier, constaté que cette méthode donne des résultats très voisins de ceux que fournit l'extraction de la matière grasse par le digesteur.

Nouvel indicateur pour l'alcalimétrie ; le « Pérézol ».

Par M. DUYK, chimiste, à Bruxelles.

L'indicateur dont il va être question ici est tout simplement un produit végétal, l'*Acide pipitzahoïque* ou *Pérezone*, qui jouit de la propriété de fournir, avec les alcalis, des sels fortement colorés en violet noirâtre.

Je le désignerai, en tant qu'indicateur, sous la dénomination de *Pérezol*.

Avant de passer à l'étude du produit même, il convient de dire quelques mots sur le végétal qui le fournit, le *Perezia adnata* A. Gray (Synanthérées) et ses variétés.

C'est une plante herbacée, qui croît en abondance au Mexique, où elle est désignée vulgairement sous le nom de *Pipitzahoa*, et dont la partie souterraine est formée de rhizômes cylindriques, longs de 20 centimètres environ, larges de 3 ou 4 millimètres.

A l'état sec, ces rhizômes se présentent sous l'aspect de tronçons de couleur brunâtre extérieurement, blanc jaunâtre à l'intérieur. Ils sont assez fragiles ; leur cassure est fibreuse. Cette dernière particularité est due aux fibres très longues qui forment le médullium. Entre celui-ci et la couche corticale, existe une zone formée de points colorés en rouge orangé vif. C'est dans cette zone que se trouve localisé le principe actif, l'*acide pipitzahoïque*, qui jouit, du reste, de propriétés purgatives prononcées. Le rhizôme contient, en outre, une résine, une essence, les acides tannique et gallique, du glucose, et deux corps non encore étudiés.

L'acide pipitzahoïque, découvert par les professeurs Altamirano et Armendarez, de Mexico, se prépare aisément en épuisant le rhizôme grossièrement pulvérisé du *Perezia adnata* par le benzène ou le toluène. Les liqueurs éthérées, réunies, sont évaporées à la température de 50 degrés ; elles abandonnent des cristaux colorés en jaune orangé, qu'on purifie en les soumettant à une nouvelle cris-

tallisation. On obtient ainsi environ 50 gr. de produit par kilogr. de la drogue mise en œuvre.

L'acide pipitzahoïque est un corps solide, parfaitement cristallisé; sa couleur est jaune orangé; son odeur est peu agréable; chauffé, il se ramollit vers 67-70 degrés et se sublime à la température du bain-marie bouillant, sous la forme de cristaux prismatiques très déliés. L'eau froide en dissout des quantités insignifiantes; l'eau chaude en dissout davantage. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. Il s'unit aux bases alcalines et aux oxydes métalliques en formant des sels colorés en violet noirâtre. En solution dans l'eau, les pipitzahoates alcalins, traités par un acide, fournissent un précipité jaune, qui est l'acide pipitzahoïque inaltéré.

Les autres propriétés de l'acide pipitzahoïque indiquent qu'il possède une fonction quinonique. Il donne notamment de l'hydroquinone lorsqu'on fait agir sur lui les réducteurs. C'est en raison de sa nature que les auteurs cités plus haut lui ont encore donné le nom de *pérézone*. MM. Moralès et Altamirano, de Mexico, ayant eu l'obligeance de m'envoyer des rhizômes de *Perezia adnata*, j'ai préparé une certaine quantité d'acide pipitzahoïque, et c'est en étudiant ses propriétés qu'il m'est venu à l'idée de l'utiliser comme indicateur dans les opérations alcalimétriques et acidimétriques.

Je recommande, pour cet usage, une solution alcoolique de pérézone à 5 p. 1.000.

Le *pérézol* constitue, à mon avis, un excellent indicateur, se distinguant par sa grande sensibilité à l'action des alcalis, même les plus faibles. Il donne, avec l'eau distillée, un mélange très légèrement opalescent, qui vire au rose tirant sur le mauve. Le virage, même avec l'ammoniaque, est net, instantané, facile à saisir, car il n'offre aucune période de transition. Sous ce rapport, on pourrait le comparer à la résazurine (diazorésorcine). Une goutte de pérézol, ajoutée à 100 cc. d'eau renfermant une goutte de soude décimormale, la colore très distinctement; l'aniline et la pyridine provoquent le même phénomène.

Versé dans l'eau potable contenant des carbonates alcalino-terreux, il la colore en rose mauve, car il est très sensible à l'action de ces sels. Il colore la salive normale de l'homme. L'eau distillée, sensibilisée par le pérézol, se colore en rose lorsqu'on la fait bouillir dans un récipient de verre, qui lui cède des traces d'alcali. Tous ces faits démontrent la grande sensibilité de l'indicateur.

Chose remarquable, le virage s'effectue encore très bien lors-

que le degré de dilution des liquides est porté à l'extrême, et il n'est point troublé par l'intervention de la chaleur.

Outre les alcalis fixes et volatils, les alcaloïdes influencent nettement le pérézol.

Quant aux acides, leur action s'exerce également bien sur le pérézol préalablement sensibilisé. La liqueur alcaline, de rose qu'elle était, devient incolore sans transition aucune. Ainsi agissent, non seulement les acides minéraux et l'acide carbonique, mais aussi les acides organiques mono et polybasiques.

L'acide borique, seul, fait exception; il manifeste même, à l'égard du pérézol, des propriétés basiques, sauf toutefois lorsqu'il est additionné de glycérine, laquelle lui communique, on le sait, une réaction franchement acide.

Les sels minéraux à acide fort n'affectent pas le pérézol, tandis que les carbonates, les bicarbonates, les borates, les acétates produisent le virage au rose mauve. Les sels ammoniacaux ont une influence nulle sur le virage.

En résumé, l'emploi du pérézol est avantageux dans toutes les opérations de l'alcalimétrie. Il permet, en outre, le titrage du borax, des acétates, etc.. Il convient très bien pour la titrimétrie des résidus alcaloïdiques, pour l'évaluation de l'alcalinité de l'eau, à laquelle il est extrêmement sensible.

Le pérézol est appelé à rendre, on le voit, quelques services comme indicateur appartenant à la catégorie de ceux qui sont *plus sensibles aux alcalis qu'aux acides*.

Dosage du soufre dans les mattes, speiss, etc..

Par M. P. TRUCHOT.

Le dosage du soufre dans les mattes, lesquelles sont, comme l'on sait, des sulfures plus ou moins complexes de cuivre et de fer, mélangés à de petites quantités de sulfures de manganèse, de nickel, de cobalt, de plomb, etc., est assez délicat. La grande facilité avec laquelle, pendant l'attaque par une eau régale quelconque, le soufre se sépare et s'agglomère, empêche souvent toute oxydation complète de ce dernier.

Après un essai comparatif des diverses méthodes connues, nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant, qui permet d'éliminer complètement cet inconvénient et qui donne, dans tous les cas, d'excellents résultats.

On pèse 1 gr. de la matte soigneusement pulvérisée; puis on l'attaque dans un becher-glass recouvert d'un entonnoir, par 25 cc. d' AzO^3H concentré. On chauffe rapidement, sans se précoc-

cuper de l'aspect que prend le soufre mis en liberté, jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes. En général, le soufre se présente sous la forme de globules fondus.

On refroidit ensuite sous un courant d'eau ; puis on ajoute, à deux reprises successives, 1 cc. de brome, en chauffant doucement chaque fois, pendant 5 minutes. On évapore ensuite presque à siccité, au bain-marie, soit dans le vase même ayant servi à l'attaque, soit dans une capsule recouverte d'un entonnoir, afin d'éliminer la presque totalité de AzO^3H . (Nous avons vérifié qu'il n'y a aucune chance de perte de SO^2H^2 par volatilisation, la température de dessiccation étant relativement faible et les éléments métalliques présents étant suffisants pour saturer SO^2H^2 existant). On reprend ensuite par 15 cc. d' HCl , on fait bouillir, puis on étend de 250 cc. d'eau. On filtre, s'il y a lieu, pour séparer le résidu insoluble qui peut être présent (SnO^2 , Sb^2O^3 , SiO^2 , etc.). Enfin, on fait bouillir et on précipite par une solution de chlorure de baryum, en observant les précautions ordinairement employées dans cette opération.

Cette méthode nous a toujours conduit à d'excellents résultats, avec une assez grande rapidité et avec la certitude d'une parfaite et intégrale transformation du soufre en acide sulfurique.

Elle peut être appliquée aux divers sulfures, naturels et artificiels, hyposulfites, etc., donnant lieu, par leur facile décomposition, à une libération plus ou moins grande de soufre.

Analyse microchimique.

Par M. M.-E. Pozzi-Escot.

(Suite) (1).

MÉTAUX ALCALINO-TERRREUX.

Calcium. — Il peut être caractérisé : *a*, à l'état de sulfate (par précipitation à l'aide d'acide sulfurique) ; *b*, à l'état d'oxalate (par l'acide oxalique) ; *c*, à l'état de carbonate (par un carbonate soluble).

a) Le sulfate, précipité en solution acétique, se présente en prismes plats, à faces terminales obliques, et en macles dont la forme rappelle le gypse fer de lance naturel. Ces macles sont souvent réunies deux par deux en forme d'*X* ou de queue d'hirondelles (fig. 6).

b) L'oxalate cristallise difficilement ; il faut opérer en solution

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 189 p. 303 et 334.

azotique à chaud ; dans ces conditions, on obtient de très petits octaèdres quadratiques et des prismes clinorhombiques très bien définis.

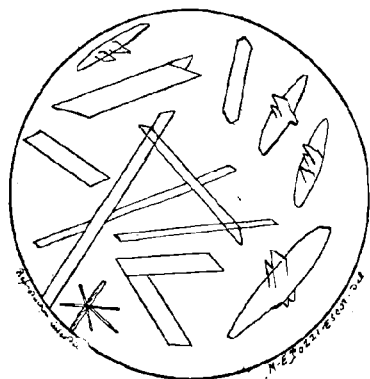


Fig. 6. — Sulfate de calcium.

c, à l'état de *tartrate* ; *d*, à l'état d'*oxalate*.

a) Le *chromate*, précipité par l'addition d'un chromate ou d'un bichromate alcalin à une solution fortement acétique d'un sel de strontium, cristallise en globules jaunes, en volumineuses sphéroïdes et en gros prismes fortement élargis et arrondis à leurs extrémités.

b) Le *sulfate* cristallise dans une solution concentrée d'acide sulfurique ; il se présente alors sous forme de prismes et de lamelles

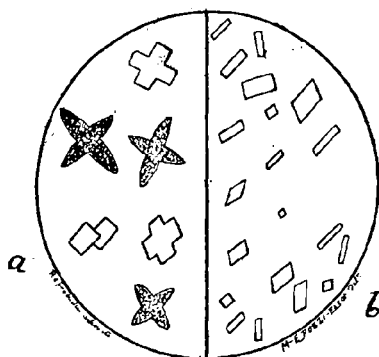


Fig. 7. — Sulfate de strontium. — *a*, Cristallisation en solution sulfurique. — *b*, Cristallisation en solution chlorhydrique. — Grossissement : 1/130.

orthorhombiques, groupées en croix ; cristallisé dans l'acide chlorhydrique, il se présente sous forme de carrés et de rectangles (fig. 7).

c) Le *carbonate*, précipité par le carbonate de soude, cristallise en rhomboèdres volumineux et incolores. Si la solution est concentrée, on n'obtient que des masses pulvérulentes, à moins toutefois de mettre un excès de carbonate alcalin, qui donne alors naissance à des prismes clinorhombiques de *gaylussite*.

Strontium. — On caractérise le strontium : *a*, à l'état de *chromate* ; *b*, à l'état de *sulfate* ;

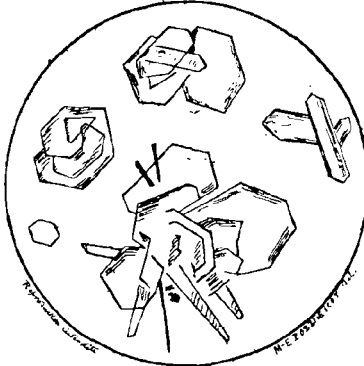
c) Le *tartrate double* cristallise en minces lamelles orthorhombiques et en tables hexagonales.

d) L'*oxalate* cristallise en octaèdres quadratiques ou en prismes clinorhombiques ; si l'acide oxalique est en excès, la forme prismatique prédomine. Le chlorure stannique modifie profondément cette réaction.

Baryum. — Le baryum se caractérise : *a* à l'état de *sulfate* ; *b*, à

l'état de *chromate* ; *c*, à l'état de *tartrate double* ; *d*, à l'état de *ferrocyanure double*.

a) Le *sulfate* cristallise de sa solution chaude dans l'acide sulfurique en cristallites, appartenant au système rhombique.



b) Le *chromate* cristallise en cubes et rectangles jaune clair ; on emploie le bichromate de potassium et on opère en solution fortement acétique.

c) Le *tartrate double d'antimonyle* cristallise en tables hexagonales et en minces lamelles orthorhombiques. On emploie l'émétique et on opère en solution acétique (fig. 8).

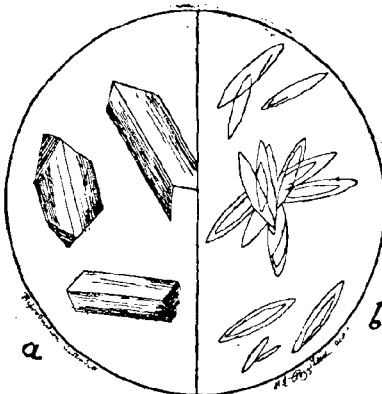
Fig. 8. — Tartrate double de baryum et d'antimonyle. — Grossissement : 1/70.

Le calcium, dans les mêmes conditions, donne des tables quadratiques.

d) Le *ferrocyanure double de potassium* se présente en magnifiques rhomboédres jaune

GROUPE DU MAGNÉSIUM.

Glucinium. — On le caractérise à l'état d'*oxate double de potassium*.



L'oxalate double de glucinium et de potassium cristallise en gros cristaux clinorhombiques, dont l'aspect rappelle celui du gypse, et en volumineux agrégats de rhombes (fig. 9).

Fig. 9. — Oxalate double de glucinium et de potassium. — *a*, Cristallisation en présence d'un excès de sel de potassium. — *b*, Cristallisation en présence d'un excès de glucinium. — Grossissement : 1/85.

Si l'on ajoute un sel mercurique, du bichlorure, par exemple, la forme clinorhombique devient prédominante. Quand on emploie l'oxalate de potassium en excès, on obtient des paillettes lenticulaires.

Magnésium. — On le caractérise : *a*, à l'état de *phosphate ammoniaco-magnésien* ; *b*, à l'état de *pyroantimoniate acide de magnésium*.

a) Le *phosphate ammoniaco-magnésien* se présente sous forme de prismes orthorhombiques, possédant une hémiedrie particulière ;

on y trouve toujours des cristallites en forme d'X. Le réactif que l'on emploie est le *sel de phosphore* (phosphate de soude et d'ammoniaque) et on additionne la solution de chlorure ammonique et d'ammoniaque.

b) Le *pyroantimonié* donne des tables hexagonales brillantes, souvent accompagnées de globulites et de fleurettes à quatre ou cinq pétales.

Zinc. — On caractérise le zinc : a, à l'état d'*oxalate* ; b, à l'état de *carbonate sodico-zincique*.

a) L'*oxalate* cristallise en prismes courts à angles et à bords obtus, solubles dans l'ammoniaque et donnant, par évaporation, de superbes rosettes.

b) Le *carbonate sodico-zincique* cristallise en petits tétraèdres très réfringents et adhérant fortement au verre.

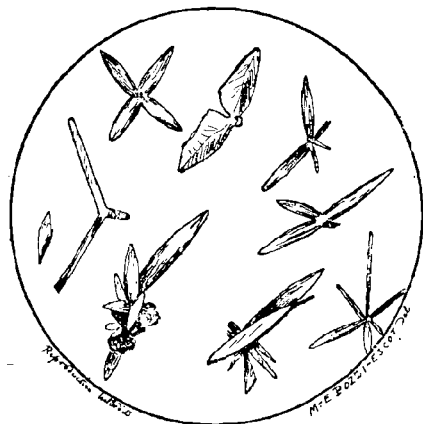
Cadmium — On caractérise le cadmium à l'état d'*oxalate*.

L'*oxalate de cadmium* se présente sous forme de rhombes et de parallépipèdes appartenant au système monoclinique. Les sels d'aluminium augmentent la grosseur des formes cristallines et donnent de nombreuses macles.

GROUPE DU CUIVRE,

Cuivre. — On caractérise le cuivre : a, à l'état de *sulfocyanure cuprico-mercurique* ; b, à l'état d'*azotite triple de plomb, cuivre et potassium* ; c, à l'état de *ferrocyanure*.

a) Le *sulfocyanure cuprico-mercurique* cristallise en magnifiques



rhombes verts ; il faut opérer en solution acétique. Comme réactif, on emploie le sulfocyanure mercurique dissous dans un excès de sel d'ammonium (fig. 10).

b) L'*azotite triple* se présente en cubes à contours accentués, paraissant noirs, se dissolvant dans leur eau de cristallisation à chaud et recristallisant à froid en octaèdres. On opère en solution acétique, à laquelle on ajoute

Fig. 10. — Sulfocyanure double de cuivre et de mercure. — Grossissement : 4/60.

le sel de cuivre, de l'acétate de plomb et un excès d'azotite de potassium (fig. 11).

c) Le *ferrocyanure*, qu'on doit précipiter en solution ammonia-

cale, cristallise en rhombes et lamelles carrées, souvent aussi en houppes et en faisceaux d'aiguilles. Ces diverses cristallisations sont jaunes, mais virent au rouge par addition d'acide acétique.

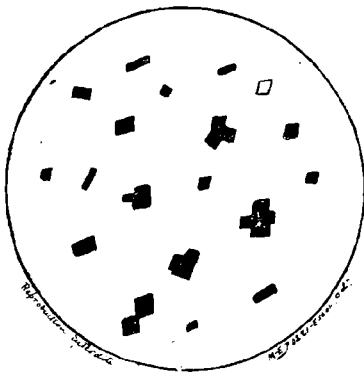


Fig. 11. — Azotite triple de plomb, de cuivre et de potassium. Grossissement : 1/45.

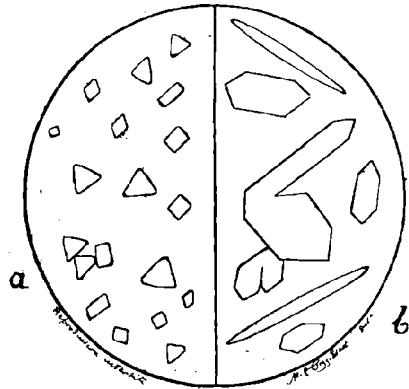


Fig. 12. — a, Chlorure d'argent. — Grossissement : 1/150. — b, Chromate d'argent. Grossissement : 1/45.

Argent. — On caractérise l'argent ; a, à l'état de *chlorure* ; b, à l'état de *chromate*.

a) Le *chlorure* cristallise de sa solution dans l'ammoniaque en cubes, octaèdres et cubo-octaèdres. En présence du zinc et de l'antimoine, il se forme des *tablettes hexagonales* (fig. 12).

b) Le *chromate* cristallise en tables rectangulaires tronquées et en prismes très volumineux, d'une couleur rouge sang magnifique ; les prismes se présentent souvent sous forme d'aiguilles dentelées (fig. 12).

Mercure. — On caractérise les *sels mercurieux* à l'état de *chromate*, et les *sels mercuriques* ; a, à l'état d'*iodure* ; b, à l'état de *sulfocyanure double*.

Le *chromate mercurieux* cristallise en solution fortement azotique sous forme de croix rouge feu.

a) L'*iodure mercurique* cristallise en tables carrés et octaèdres quadratiques rouge écarlate. On met un excès d'iodure alcalin et il est bon d'ajouter du sulfate de cuivre (fig. 13).

b) Le *sulfocyanure de mer-*

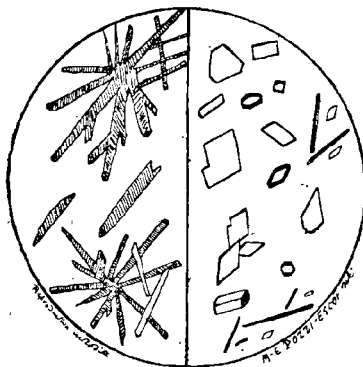


Fig. 13. — a, Sulfocyanure de mercure et de cobalt. — Grossissement : 1/40. — b, Iodure mercurique. — Grossissement : 1/85.

cure et de cobalt se présente en magnifiques cristaux rhombiques bleus; décolorés par l'ammoniaque, ils sont colorés de nouveau par l'acide acétique (fig. 13).

GRUPE DE L'ALUMINIUM.

Aluminium. — On caractérise l'aluminium; *a*, à l'état d'*alun de cæsium*; *b*, à l'état de *fluoaluminat d'ammonium*.

a) L'*alun de cæsium* se présente sous forme d'octaèdres et de cubo-octaèdres incolores; le *rubidium* peut remplacer le *cæsium*; un excès d'acide sulfurique favorise la réaction.

b) Le *fluoaluminat d'ammonium* se présente sous forme d'octaèdres et parfois de prismes.

Lanthane. — On caractérise le lanthane: *a*, à l'état de *carbonate*; *b*, à l'état d'*oxalate*; *c*, par le *ferrocyanure de potassium*.

a) On opère avec le carbonate de sodium qui donne, après une demi-heure, des tablettes oblongues, fines et très pâles, réunies en agrégats.

b) L'*oxalate de lanthane* forme des gerbes de rhombes et d'aiguilles allongées.

c) Le *ferrocyanure de potassium* en excès donne des hexagones isotropes et des prismes opaques.

Didyme. — On le caractérise comme le *lanthane*.

a) Le *carbonate* $\text{Di}^2 (\text{CO}_3)^3, 3 \text{H}_2 \text{O}$ cristallise en globules et sphérolites.

b) L'*oxalate* cristallise, mais lentement, en cristaux cruciformes et en globules hérissés.

c) Le *ferrocyanure didymico-potassique* cristallise en tables hexagonales ou en rosettes

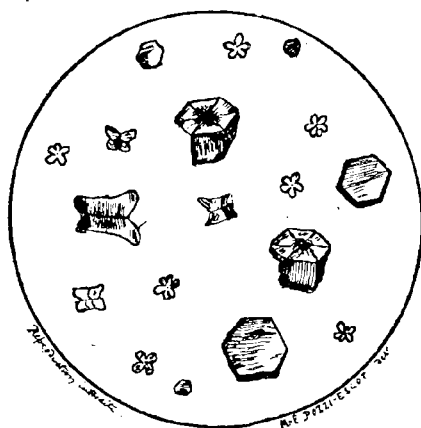


Fig. 14. — Ferrocyanure didymico-potassique.
Grossissement : 1/90.

à six feuilles; parfois, on voit apparaître des ébauches de prismes hexagonaux. Ces cristallisations sont légèrement teintées de violet améthyste (fig. 14).

Sur le titrage de l'eau oxygénée.

Par M. H. CORMIMBEUF.

J'ai lu avec beaucoup d'intérêt l'article de M. le D^r Deroides sur le titrage de l'eau oxygénée, paru dans ce Recueil, page 292 ; il n'y a qu'une critique à lui faire, c'est que l'emploi du permanganate en solution normale décime, ou à la dose de 5 gr. 659 par litre, est depuis fort longtemps connu et surtout pratiqué dans les usines qui fabriquent ce produit ; on trouve, d'ailleurs, la description de ce dosage dans quelques ouvrages, et, si ma mémoire est fidèle, la solution de permanganate de potasse à 5 g. 659 par litre est recommandée pour le dosage de l'eau oxygénée, comme donnant directement le volume, dans le 3^e supplément du Dictionnaire de Wurtz à l'article « Eau oxygénée ».

Je crois intéressant de signaler une méthode que j'ai employée lorsque je m'occupais particulièrement de cette question, méthode fort peu connue et dont je n'ai pu jusqu'à présent trouver trace dans aucun ouvrage ; elle a le mérite d'avoir la rapidité et l'exactitude des méthodes volumétriques, sans avoir l'inconvénient d'exiger l'emploi d'une liqueur titrée qui, pour une cause ou pour une autre, est sujette à variation et doit être contrôlée assez souvent, ce qui est quelquefois ennuyeux lorsque l'on se trouve dans une usine fort mal installée au point de vue analytique. De plus, cette méthode n'exige qu'un matériel très restreint et peu coûteux et peut être encore conduite et menée à bien par les mains les plus inexpérimentées.

Les ustensiles nécessaires sont les suivants : une cloche de 50 cc., divisée en dixièmes, dont le diamètre est d'environ 1 centimètre $\frac{1}{2}$; une éprouvette à pied de 1 litre et une pipette de 1 cc., ou mieux un tube gradué de 5 cc. divisé en dixièmes.

Comme réactifs, du permanganate de potasse finement pulvérisé et de l'acide sulfurique à 10 p. 100.

La façon d'opérer est la suivante :

On remplit aux trois quarts la cloche avec l'acide sulfurique étendu ; on y ajoute 1 cc. d'eau oxygénée mesuré exactement ; on ferme la cloche avec le doigt ; on la retourne et on note à quelle division s'arrête le niveau du liquide ; je suppose, pour me faire mieux comprendre, qu'il s'arrête et affleure la division 10. Ceci fait, on retourne la cloche ; on enlève le doigt et on introduit à l'intérieur une petite pincée de permanganate pulvérisé, enveloppé dans une demi-feuille de papier à cigarette ; on replace le doigt aussitôt ; on redresse la cloche en agitant légèrement. Le permanganate se diffuse lentement, et le dégage

ment d'oxygène se produit ; en quelques instants, la réaction est terminée ; le liquide intérieur doit tout naturellement être resté coloré en rouge. La pression à l'intérieur de la cloche est facilement vaincue par le doigt et on ne perd aucune trace de gaz. On transporte la cloche, toujours soigneusement fermée, dans l'éprouvette préalablement remplie d'eau ; on l'enfonce autant que la main peut le permettre, puis on retire le doigt. Le gaz emprisonné se détend peu à peu et s'équilibre à un moment donné ; on enfonce la cloche, et on la maintient pendant quelques instants dans l'eau, après quoi on la soulève pour que les niveaux des liquides intérieur et extérieur soient sur un même plan ; il ne reste plus qu'à faire la lecture du volume gazeux ; je suppose qu'il soit de 26 cc.

On procédera au calcul suivant :

Volume total du gaz.....	26 cc.
» d'air laissé au début.....	10 »
Oxygène dégagé.....	<u>16 »</u>
Titre de l'eau oxygénée soumis à l'analyse $\frac{16}{2} = 8$ volumes.	

On peut, si l'on veut, faire une correction de température, pour ramener le volume du gaz à 0 degré et à 760. Mais, dans la majeure partie des cas, et surtout dans une analyse industrielle, cette correction est tout à fait inutile ; si la lecture a été faite avec de l'eau à 15 degrés, l'erreur de volume ne se chiffre que par quelques dixièmes de volume en plus, ce qui est tout à fait négligeable pour la pratique courante et surtout pour un produit dont la richesse varie constamment sous l'influence d'actions multiples, lumière, matière organique, etc..

La marche précédente s'applique tout particulièrement à l'analyse des eaux oxygénées à 10 et 12 volumes ; lorsqu'on a à analyser des eaux à 16 et 20 volumes, il est utile de n'employer qu'un demi-centimètre cube (1) ; le volume d'oxygène dégagé n'a plus, par conséquent, besoin d'être divisé par 2, et il représente directement le volume du produit soumis à l'analyse.

Dosage du cuivre.

Par M. J. GIRARD.

Le dosage du cuivre à l'état de sulfure constitue une des opérations délicates de la chimie analytique. On sait, en effet, combien il

(1) L'emploi de 1 cc. donnerait un dégagement gazeux tellement important que la pression dégagée ne pourrait plus être maintenue avec le doigt.

est difficile de précipiter tout le cuivre par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium. Si l'on emploie l'hydrogène sulfuré, il est indispensable de chauffer, au préalable, la solution, et de répéter l'opération deux ou trois fois. Il semble qu'on puisse éviter ces difficultés en remplaçant H^2S et $[AzH^2]^2S$ par l'hyposulfite de soude; en solution concentrée, ce sel forme, avec le sulfate de cuivre, des hyposulfites doubles de formules complexes; ces hyposulfites sont tous décomposables par la chaleur. Si l'on a soin de traiter la solution par un excès d'hyposulfite de soude et de porter la température au-dessus de 80 degrés, il ne se forme que du *sulfure cuivreux* Cu^2S et du soufre. L'action du sel de soude sur l'hydrate et sur l'acétate de cuivre est absolument comparable; à une température un peu plus basse, 55 à 60 degrés, on obtient encore un précipité pulvérulent de Cu^2S .

La méthode consistera donc à traiter la solution (le sulfate de préférence) par un excès d'hyposulfite et à chauffer jusqu'à ce qu'on dépasse 80 degrés. On se débarrassera du soufre qui souille le sulfure cuivreux par des lavages au sulfure de carbone. Ce système manque un peu de généralité, étant donné le nombre relativement grand des sels métalliques qui se transforment en sulfures sous l'influence d'une solution chaude d'hyposulfite; il faut remarquer, toutefois, que ces corps se trouvent assez rarement associés aux composés du cuivre.

Sur les variations des constantes du beurre sous l'influence de l'alimentation

Par M. A. RUFFIN.

Dans une communication parue dans le *Bulletin de la Société Chimique du Nord de la France*, M. A. Bouriez appelle l'attention des chimistes sur un travail de MM. Baumert et F. Falke, traitant des variations que présentent les constantes des beurres sous l'influence des graisses introduites dans l'alimentation des vaches.

Cette constatation n'est pas nouvelle. J'ai signalé le fait, en 1889, dans un mémoire adressé à la Société des Agriculteurs de France et, en 1890, MM. Ferdinand Jean et Zune signalèrent aussi l'influence de l'alimentation sur les constantes des beurres. Depuis cette époque, de nombreux travaux furent publiés sur la même question, et, en particulier, dans la *Revue internationale des falsifications*.

En dehors de toute spéculation physiologique sur le rôle des

graisses digérées par l'organisme de la vache, le travail de MM. Baumert et F. Falke présente de nombreuses anomalies au point de vue analytique.

Tout d'abord, si nous considérons les chiffres indiqués pour l'indice de réfraction, nous constatons que l'addition d'huile de sésame a pour effet d'augmenter cet indice, alors qu'au contraire, dans toutes les expériences relatées par les différents auteurs, toute addition d'huile végétale a pour résultat d'abaisser l'indice de réfraction, sauf en ce qui concerne l'huile de coco, dont l'adjonction à une graisse animale augmente notablement la réfraction.

Normalement, le nombre de Kœstorfer (indice de saponification) est influencé par la présence de minimes proportions d'huiles, mais on n'a jamais signalé des indices de saponification aussi bas que ceux dont font mention MM. Baumert et F. Falke, car, si l'on prend comme exemple l'indice maximum fourni par un beurre provenant d'une vache alimentée avec des tourteaux de sésame, MM. Baumert et F. Falke indiquent un chiffre de 208, ce qui correspond à une dose de 10 à 12 p. 100 d'huile de sésame contenue dans le beurre analysé.

On sait aussi que l'adjonction de graisse de coco à un beurre a pour effet d'élever sensiblement l'indice de saponification ; le beurre de coco exige, en effet, 250 milligr. de potasse (KOH) pour 1 gr.

L'indice de 260, indiqué par les auteurs, semble donc être de beaucoup exagéré et, d'autre part, l'indice 224 bien faible.

Il est bien évident, cependant, que l'introduction d'huile dans la ration alimentaire a pour effet de modifier les indices chimiques et physiques du beurre, mais les variations observées n'ont jamais atteint celles que signalent MM. Baumert et F. Falke. Il est vrai qu'il n'était encore venu à l'idée de personne d'ajouter l'huile *en nature* dans la ration alimentaire, mode de nourriture qui ne laisserait pas d'être fort coûteux.

Les minimes quantités d'huile qui peuvent normalement influencer les constantes du beurre sont généralement dues à une alimentation par des tourteaux imparfaitement déshuilés.

Nous avons analysé une quantité de beurres provenant de vaches nourries, soit avec des tourteaux seuls, ce qui est l'exception, soit, ce qui est la règle générale, avec du fourrage coupé de tourteaux, et nous consignons ci-après les résultats de quelques-unes de nos analyses :

Mode d'alimentation	Indice de réfraction	Icide de saponification	Acides volatils
Fourrage, foin, luzerne. {	Max. 33	232	34.9
	Min. 30	224	27.6
Tourteau de coton. . . {	Max. 30	228	29
	Min. 28.5	222	26.4
Tourteau de coton et fourrage. {	Max. 30	229	30
	Min. 29.5	221	28.4
Tourteau d'arachides. . {	Max. 31	228	29
	Min. 30	223	26.9
Arachides et fourrage. . {	Max. 30	229	32
	Min. 28	221.9	28
Tourteau de coco. . . . {	Max. 33	240	31
	Min. 32	231	28.5

L'examen des chiffres relatés ci-dessus montre l'influence de l'alimentation sur les constantes des beurres, mais cette action est loin d'être aussi considérable que le feraient présumer les chiffres signalés par MM. Baumert et F. Falke.

Il faut, en outre, tenir compte de ce que les beurres soumis à l'analyse représentent une moyenne de différentes sortes, que le mélange de ces différents beurres, en vue de la vente, a pour effet de neutraliser en grande partie les anomalies que peuvent présenter certaines catégories de ce produit, et que l'expert en rencontre rarement qui proviennent *uniquement* de vaches ayant subi une alimentation capable de produire des beurres *absolument anormaux* comme ceux qu'ont analysés MM. Baumert et F. Falke.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

L'iode dans les algues et les champignons. — M. A. GAUTIER (*Comptes rendus* du 24 juillet 1899). — Les expériences auxquelles M. A. Gautier s'est livré lui permettent de conclure que l'iode est un élément constant du protoplasma des algues à chlorophylle, aussi bien de celles qui habitent la mer que de celles qui croissent dans les eaux douces, mais celles-ci en sont moins abondamment pourvues : tandis qu'on trouve, en moyenne, 60 milligr. d'iode dans 100 parties d'algues marines sèches, celles d'eau douce n'en contiennent que 0 milligr.25 à 2 milligr. 40.

Les algues bactériacées d'eaux sulfureuses, qui sont dénuées de chlorophylle, tiennent le milieu entre les algues d'eau douce et

celles d'eau de mer et contiennent 36 milligr. d'iode pour 100 gr. de parties sèches.

Les algues microscopiques, surtout celles d'eau de mer, paraissent particulièrement riches en iode.

Si l'on s'adresse aux lichens, qui résultent de la symbiose d'une algue et d'un champignon, association où, le plus souvent, le champignon prédomine beaucoup, on y retrouve encore de l'iode.

A la façon des champignons, les algues dénuées de chlorophylle (si l'on exempté les sulfuraires) semblent ne pas contenir nécessairement de l'iode, ou du moins n'en contenir le plus souvent qu'en quantité très minime.

Dans les champignons, l'iode augmente ou diminue, paraît même pouvoir disparaître, suivant le milieu où ils se nourrissent ; en un mot, l'iode ne paraît pas être un des éléments indispensables de leur protoplasma. Toujours présent, au contraire, dans les algues chlorophyllennes, souvent absent dans les algues incolores, qui ne décomposent pas l'acide carbonique, l'iode semble entrer, sinon dans la constitution même du pigment chlorophyllien spécial de ces algues, du moins dans celle du support protoplasmique chargé de l'assimilation, et s'y trouver sous forme d'une combinaison nucléinique à la fois richement phosphorée et iodée.

En ce qui concerne les végétaux de la grande famille des bactériacées, M. A. Gautier a recherché si leur teneur en iode les sépare nettement des autres algues, dont elles diffèrent par leur mode de nutrition et par l'absence de chlorophylle ; les résultats qu'il a obtenus ont confirmé, au moins en partie, son sentiment qu'aux points de vue chimique et physiologique, ces plantes doivent être classées à côté des champignons. Les expériences de M. Gautier ont porté sur le bacille de la diphtérie ; il a opéré sur 13 litres de culture pure, dans laquelle le corps des bacilles représentait environ 120 cc., lesquels ont donné 3 gr. 3 de bactéries desséchées. M. A. Gautier n'y a pas trouvé d'iode. Dans le bacille du tétanos, qui est anaérobie, M. Gautier a trouvé 0 milligr. 32 d'iode p. 100 gr. de bacilles secs.

Recherche et dosage rapide de l'acide sulfureux dans le vin, le cidre et la bière. — M. G. GUÉRIN (*Union pharmaceutique* du 15 juillet 1899). — Pour rechercher la présence de l'acide sulfureux dans un liquide, on prend quelques cc. de ce liquide dans un tube fermé par un bouchon que traverse un tube effilé ; on chauffe, et on présente à la pointe du tube effilé un papier à filtrer imbibé d'une solution contenant 0 gr. 10 d'iodate de potasse, 2 à 3 cc. d'eau amidonnée et 10 gouttes de SO_2H^2 ; le papier bleuit si le liquide contient 1 centigr. par litre, et même moins, d'acide sulfureux.

Pour le dosage rapide de l'acide sulfureux, M. Guérin opère

de la manière suivante : il prend 14 cc. d'eau oxygénée vérifiée à 12 volumes, et il dilue cette eau oxygénée avec de l'eau distillée légèrement acidulée par SO^2H^2 , de manière à obtenir 1 litre ; il prend trois ou quatre verres à pied, dans chacun desquels il verse 10 cc. du liquide suspect ; puis, dans le premier verre, il ajoute 1 cc. de solution titrée d'eau oxygénée ; dans le deuxième, 2 cc. ; dans le troisième, 3 cc., etc. ; il cherche ensuite quel est le verre dont le contenu ne donne pas de coloration bleue par le procédé de recherche ci-dessus indiqué. Si le verre contenant 3 cc. de solution d'eau oxygénée ne donne plus la réaction, le liquide suspect contient alors par litre moins de 0 gr. 10×3 d'acide sulfureux.

Pour arriver à une précision plus grande, on recommence l'opération en versant dans plusieurs verres 2 cc. 1, 2 cc. 2, 2 cc. 3, etc., de solution d'eau oxygénée. Si c'est le liquide du verre contenant 2 cc. 3 de solution d'eau oxygénée qui fait disparaître la réaction, M. Guérin en conclut que le liquide contient de 0 gr. 10×2.2 à 0 gr. 10×2.3 d'acide sulfureux par litre.

Dosage du mannose mélangé à d'autres sucres. — MM. BOURQUELOT et HÉRISSEY (*Comptes rendus* du 7 août 1899). — En faisant agir des solutions aqueuses de composition connue, préparées avec du mannose cristallisé, sur une solution aqueuse de phénylhydrazine acidifiée au moyen de l'acide acétique, MM. Bourquelot et Hérissey ont constaté qu'il se forme une hydrazone, qu'ils ont lavée à l'eau glacée, à l'alcool et à l'éther, puis séchée et pesée, et dont le poids représente à peu de chose près la quantité théorique. Avec les solutions renfermant de 3 à 6 p. 100 de mannose, l'écart entre le poids trouvé et le poids théorique a été de 0,66 à 1,4 p. 100. L'écart est plus considérable lorsque les solutions sont plus diluées ; dans ce cas, le poids d'hydrazone trouvé doit être augmenté de 4 centigr. pour 100 cc. de solution.

MM. Bourquelot et Hérissey ont observé, en outre, en opérant sur des mélanges de mannose avec du galactose, de l'arabinose ou du maltose, que ces divers sucres n'influaient aucunement sur la quantité d'hydrazone donnée par le mannose.

Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive. — M. CHARABOT (*Revue générale de chimie*, mai 1899, p. 220). — M. J. Dupont a montré que l'action du nitrate d'argent sur l'huile de coton est due à la présence, dans cette dernière, de matières sulfurées volatiles qu'on peut en extraire par entraînement au moyen de la vapeur d'eau.

Aussi, peut-on retrouver l'huile de coton mélangé au saindoux, en cherchant le soufre dans les produits de l'entraînement par la vapeur d'eau. Cette méthode ne peut pas s'appliquer à la

recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive, car celle-ci renferme aussi des matières sulfurées volatiles.

L'auteur a cherché, en collaboration avec M. March, à caractériser les substances sulfurées volatiles que renferme l'huile de coton. Le précipité brun, qui se forme quand on traite ces substances sulfurées par le nitrate d'argent, renferme principalement le sel d'argent d'un acide gras fusible à 52 degrés et du sulfure d'argent.

M. Charabot fait remarquer, en terminant, que la présence, dans l'huile d'olive, d'une matière sulfurée, doit rendre les chimistes très prudents quand il s'agit de se prononcer sur la présence de l'huile de coton dans l'huile d'olive.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Acide borique. — M. W. BLAST (*Bull. Soc. chim.* du 5 octobre 1899, d'après *Soc.*, t. 75, p. 722). —

1^o *Dosage par le polarimètre* — On a profité, pour effectuer ce dosage, la propriété que possède l'acide borique de modifier le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en solution dans l'alcool méthylique. 3 gr. d'acide tartrique, dissous dans 20 cc. d'alcool méthylique, possèdent un pouvoir rotatoire spécifique qui croît avec la proportion d'acide borique ajouté :

Acide borique p. 100	Pouvoir rotatoire
0	5.07
1	13.20
2	17.50
3	20.00

2^o *Dosage par déplacement de CO²*. — Par ébullition avec une dissolution de carbonate de soude, 100 parties d'acide borique déplacent 17 parties 7 de CO². Le dosage de CO² dégagé peut donc permettre de calculer l'acide borique.

La vanilline et l'acide sulfurique employés comme réactif (*Pharm. Centralhalle*, 1899, p. 477). — Une solution de 1 partie de vanilline dans 100 parties de SO³H² donne des réactions colorées avec les alcaloïdes, avec quelques résines et des huiles essentielles.

D'après W. Ellram, le baume de copahu Maracaïbo donne une coloration intense rouge orangé pâle, avec les bords violets, et le liquide passe peu à peu au violet. Le baume de gurjun donne la même coloration, mais sans violet; au bout de deux à trois heures, cette coloration passe au brun pâle. L'essence de copahu

donne une coloration violet rouge, qui passe rapidement au rouge orangé sombre. L'acide copahivique donne la même coloration que le baume de Maracaïbo. La colophane donne une coloration brun rouge passant au violet. Le camphre donne une coloration rouge rose, qui se transforme, au bout de vingt-quatre heures, en gris sale, en passant par le rouge et le rouge violet.

C. F.

Caractérisation et dosage de l'aldéhyde formique par le paradihyrazine-diphényle. — M. CARL NEUBERG (*Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 1899, p. 1961). — L'aldéhyde formique, au contact du paradihyrazine-diphényle, donne une hydrazone caractéristique, qui se présente sous forme d'un précipité jaune, formé d'aiguilles très fines, insolubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther acétique, l'aniline, la benzaldéhyde, la nitrobenzine, les alcalis et les carbonates alcalins, un peu solubles dans l'acétone; cette combinaison est décomposée par les acides et l'acide acétique cristallisable. Ce précipité cristallin se produit même lorsqu'on verse quelques gouttes d'une solution de chlorhydrate de paradihyrazine-diphényle avec une solution ne contenant pas plus de 1/5.000 de formaldéhyde, et on le voit apparaître au bout de quelques instants.

La formation de ce précipité permet de doser la formaldéhyde; pour cela, il faut avoir soin d'opérer à la température de 50 à 60 degrés; on recueille le précipité que donne la solution de chlorhydrate de paradihyrazine-diphényle; on l'essore à la trompe; on le lave à l'eau bouillante, à l'alcool et à l'éther absolu; on le dessèche à l'étuve à 90 degrés, et on le pèse.

Cette méthode de dosage n'est exacte que dans les cas où la proportion de formaldéhyde ne dépasse pas 1 p. 1.000.

Ce procédé est applicable aux cas où l'aldéhyde formique est mélangée à d'autres aldéhydes, à des acétones et à des acides; il suffit d'opérer la précipitation en présence de l'alcool méthylique, qui maintient en solution les corps qui se forment, à l'exception de l'hydrazone de la formaldéhyde.

Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait.

— MM. NORMAN LÉONARD et H. METCALFE SMITH (*The Analyst*, 1899, p. 86). — Les auteurs ont reconnu que le lait contenant de la formaldéhyde se colore en violet lorsqu'on le chauffe avec HCl concentré. Cette coloration a été également signalée par Fischer; quelques autres expérimentateurs ont signalé, au contraire, la production d'une coloration jaune. Les auteurs ont fait, au sujet de cette réaction, les observations suivantes:

La production de la coloration violette exige l'emploi d'une très forte proportion d'HCl; dans le cas d'un lait contenant une

petite quantité de formaldéhyde, l'échantillon à examiner, placé dans un tube à essai, doit être additionné de 3 à 5 fois son volume d'HCl concentré; on chauffe avec précaution, et il se produit une légère coloration violette, même si le lait ne contient que 0,0001 p. 100 de formol. Au contraire, si la dose de ce dernier se rapproche de 0,1 p. 100, la coloration jaune se produit. Dans ce dernier cas, on peut produire la coloration violette en augmentant la proportion d'HCl ou en diluant suffisamment le liquide. Les auteurs ont, de plus, reconnu que cette réaction n'est donnée, ni par les autres aldéhydes, ni par d'autres substances, mais, qu'elle est bien particulière à la formaldéhyde.

Cependant, il est utile que, pour que cette réaction se produise, il existe en présence une légère trace d'un agent oxydant. Or, HCl pur, redistillé, employé par les auteurs, contenait une quantité infime de sel ferrique, facile à constater par la réaction que donne le mélange d'iodure de cadmium et d'empois d'amidon. Lorsqu'au contraire HCl employé est traité pendant quelques instants par un peu de zinc métallique, les réactions ne se produisent plus; l'acide a perdu le pouvoir de produire la coloration violette, lorsqu'on le chauffe avec du lait formolé. Si l'on ajoute, dans ce cas, une légère trace de chlorure ferrique ou de brome, la coloration se produit très promptement. H. C.

Nouvelle réaction de l'acide salicylique. — M. VAN ITALLIE (*Apollheker Zeit.*, 1899, p. 383). — Lorsqu'on ajoute, à un liquide renfermant de l'acide salicylique libre ou combiné, d'abord un peu de nitrite de soude, puis SO^2H^2 dilué, et qu'on porte à l'ébullition, il se développe une coloration jaune, qui vire au brun, puis au rouge.

Si l'on fait bouillir la liqueur, rendue alcaline avec de la potasse et additionnée de zinc en poudre, le mélange se décolore; la liqueur décolorée, additionnée de quelques gouttes d'hypochlorite de soude, se colore en vert; si l'on ajoute alors SO^2H^2 , on voit apparaître une coloration rouge; cette réaction serait sensible pour des liquides ne renfermant pas plus de 1/2.000 ou 1/3.000 d'acide salicylique.

Examea microscopique de la farine. — M. E. VINCASSA (*Pharm. Centralhalle*, suivant *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 118). — On mélange 2 gr. de farine avec 5 cc. d'HCl; on agite ensuite avec 100 cc. d'eau, et on fait bouillir pendant 10 minutes. On laisse refroidir et on passe à l'appareil centrifuge pour rassembler le dépôt. On neutralise exactement celui-ci au moyen d'une solution alcaline, puis on ajoute une solution de vert d'aniline à 2 p. 100; on chauffe un peu, on soumet à l'appareil centrifuge et on filtre. Le résidu restant sur le filtre est traité par une solution chaude de rouge rubis et lavé à

l'eau distillée. On examine alors la préparation colorée au microscope ; toutes les cellules durcies, y compris les poils caractéristiques, se présentent en vert, et les membranes cellulaires amyloïdes en rouge.

BIBLIOGRAPHIE

Chemische-technische Untersuchungsmethoden (méthodes d'analyses chimiques appliquées à l'industrie), par le docteur G. LUNGE, professeur à l'Ecole Polytechnique de Zurich, t. I., 1 vol. de 800 pages (Jules Springer, éditeur, Berlin). — Il existe en Allemagne un livre de M. Boeckmann portant le titre ci-dessus, qui a eu trois éditions. Le remarquable ouvrage du Dr Lunge tient lieu et place d'une quatrième édition du livre de Boeckmann. Hâtons-nous de dire, cependant, que le savant professeur suisse a entrepris une œuvre complètement nouvelle ; son livre, fait avec la collaboration de chimistes éminents et fort expérimentés, n'a de commun avec l'ouvrage démodé de Boeckmann que le titre et la division générale. Estimant que la chimie analytique générale, telle qu'elle est enseignée dans les Ecoles supérieures, dans les ouvrages classiques de Fresenius, etc., ne suffit nullement pour guider le chimiste industriel, notamment celui chargé de la direction scientifique d'une industrie spéciale, M. le Dr Lunge a entrepris cette tâche lourde de rédiger un traité de chimie analytique telle qu'elle est appliquée dans l'industrie et tenant compte des progrès les plus récents de la science et de l'industrie. Il est divisé en 3 volumes et chacun des nombreux chapitres est rédigé par un spécialiste.

Le premier volume, qui vient de paraître, contient une série de 49 chapitres, traitant de la prise d'échantillons (Lunge), de l'analyse du gaz et des combustibles (Fischer), des produits de la grosse industrie chimique (Lunge), des sels de potasse (Tietjens), des cyanures (Moldenhasser), des aluminates, grès, verres, etc. (divers), de l'air (Errismann), de l'eau d'alimentation (Lunge et Errismann), des eaux résiduaires et des terres (Haselhoff). 146 figures bien exécutées sont intercalées dans le texte. Une excellente innovation consiste dans l'appendice renfermant les diverses tables de l'ouvrage tirées sur un seul côté, permettant ainsi leur détachement et le collage sur une carte.

La haute compétence de M. le professeur Lunge en matière de chimie industrielle me dispense d'insister sur les qualités exceptionnelles d'un ouvrage unique dans son genre et répondant entièrement aux besoins actuels des chimistes en relations avec l'industrie. Le succès de l'ouvrage est assuré d'avance et nous souhaitons vivement qu'il plaise à l'auteur de nous en donner bientôt une édition française.

D. SIDERSKY.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants, par E. CHARABOT, J. DUPONT et L. PILLET. — 1 vol. in-8°, de 1002 pages (Ch. Béranger, éditeur, 15, rue des St-Pères, Paris). — Prix : 20 fr. — Les essences ont été, depuis une vingtaine d'années, l'objet de

nombreux et importants travaux, qui ont marqué un grand pas vers la solution du problème ardu de la composition chimique de ces produits. L'industrie des huiles essentielles, sortant de l'ornière où la routine la tenait depuis de longues années, a mis à profit les découvertes des chimistes. Elle a même provoqué ces découvertes en créant des laboratoires de recherches ; la maison Schimmel, de Leipzig, par exemple, occupe de nombreux chimistes, et le Bulletin semestriel qu'elle publie est rempli de documents sur les essences.

Aussi, était-il intéressant de donner aux chimistes un travail d'ensemble sur toutes ces recherches. C'est ce qu'ont fait les auteurs de ce livre. Ajoutons qu'ils y apportaient une grande compétence. MM. Charabot et Dupont, qui ont longuement étudié ces questions, ont publié déjà, dans l'*Agenda du Chimiste* de 1897, une notice restreinte comme étendue, mais méthodique, claire et documentée, relative à l'examen chimique et à l'estimation des huiles essentielles ; quant à M. Pillet, il est à la fois chimiste et distillateur d'huiles essentielles ; sa compétence s'étend donc non seulement dans le domaine théorique, mais aussi dans le domaine pratique.

C'est M. Grimaux qui a présenté le volume au public ; voici comment il s'exprime dans sa préface :

« L'étude des essences fut négligée, pendant un certain nombre d'années, par les chimistes préoccupés des recherches qui servirent à développer les doctrines de la théorie atomique. Elle ne fut reprise qu'il y a une quinzaine d'années par Wallach, von Baeyer, Wagner, Tiemann, Bouveault, Barbier, Bouchardat, etc., et elle ouvrit à l'expérimentation un champ tout nouveau, dans lequel se fit une récolte abondante de faits nouveaux, qui amena la découverte d'espèces chimiques inconnues jusque-là, comme le citral, le linalol, le géraniol, le citronellol, etc.

« Des centaines de mémoires renouvelèrent l'étude des essences, qui sont arrivées à former un des chapitres les plus importants et les plus étendus de la chimie organique, non seulement au point de vue de la science pure, mais encore au point de vue de leur utilité industrielle.

« Pour arriver à établir l'état de la question, il faudrait consacrer plusieurs mois à cette étude.

« C'est cet exposé des faits, cette discussion des résultats que les auteurs ont réalisés dans le livre qu'ils publient aujourd'hui, livre aussi remarquable par la clarté et la méthode que par le soin avec lequel ils ont passé en revue tous les mémoires publiés sur le sujet.

« Le premier chapitre, qui comprend les généralités sur les huiles essentielles, renferme une méthode de classification, due à MM. Dupont et Charabot, qui permet de ranger ces corps d'une façon simple et scientifique.

« Exposer cette classification, c'est faire connaître le plan que les auteurs ont adopté dans leur ouvrage. Ils classent les essences d'après la fonction chimique du principe qui y domine et les distribuent ainsi en onze familles.

« Chaque famille est étudiée au point de vue de l'histoire des constituants principaux, de leur extraction, de leur dosage ; puis, chaque essence fait l'objet d'une étude spéciale, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue technique

« La monographie de MM. Charabot, Dupont et Pillet est un de ces livres dont on peut dire, suivant l'expression banale, que le besoin s'en faisait sentir ; tous ceux qui auront à le consulter verront que ce n'est pas un éloge de complaisance, et c'est en toute sincérité que j'en recommande l'étude aux chimistes. »

C'est justice de s'associer aux éloges que M. Grimaux décerne à l'ouvrage qu'il a présenté au public. Nous sommes convaincu que celui-ci sera d'une grande utilité aux chimistes qui s'occupent de ces intéressantes questions.

X. R.

Essai des huiles essentielles, par H. LABBÉ. — 4 vol. de 188 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Depuis quelques années, grâce aux efforts de savants français, à la tête desquels il convient de placer M. le Professeur Haller et la pléiade allemande que dirige M. le professeur Tiemann, l'étude des huiles essentielles odorantes, extraites des plantes et des fleurs, est sortie de la routine et a abandonné le caractère peu scientifique qu'on lui avait jusqu'alors imprimé. Pour l'examen de ces produits, un grand nombre de méthodes précises ont été instituées ; mais, de l'immense amas de faits que le chimiste d'huiles essentielles doit maintenant connaître, aucun essai de synthèse, aucun résumé, si modeste soit-il, n'a été tenté. *L'Aide-Mémoire* de M. H. Labbé a été fait en vue de combler cette lacune. Conçu dans un but essentiellement pratique, il expose, après avoir défini ce nouveau domaine de la chimie organique, les méthodes générales appropriées à ce genre de recherches. Un important chapitre est ensuite consacré à l'histoire des produits essentiels d'un emploi fréquent dans l'industrie. Ces notices sont rédigées d'après les derniers travaux, et, pour chaque produit, les constantes exigibles, les méthodes d'essai de choix sont décrites ou indiquées avec référence au mémoire original. Un tableau alphabétique des principales huiles odorantes et la bibliographie générale du sujet complètent ce petit volume, qui sera utile, croyons-nous, non pas, seulement aux praticiens, mais à tout chimiste abordant ce nouveau chapitre de la chimie organique.

Analyse chimique qualitative, par M.-E. POZZI-ESCOR. — 1 vol. de 180 pages de l'encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Dans cet aide-mémoire, l'auteur a résumé les connaissances indispensables pour se livrer à l'analyse qualitative minérale. Il a emprunté à l'un des maîtres de la science analytique, M. Ad. Carnot, sa nouvelle méthode de recherche qualitative des métaux.

Le premier chapitre est consacré aux procédés de recherche par la voie sèche ; il fait connaître les nombreuses ressources de l'emploi du chalumeau et de la lampe à gaz et donne une série d'essais systématiques pour caractériser les substances diverses. L'auteur rappelle cependant que, si les méthodes par voie sèche ont l'avantage d'une grande simplicité, elles ne sont satisfaisantes cependant qu'avec un très petit nombre d'éléments et qu'elles doivent toujours, dans des recherches quelque peu précises, céder la place aux essais par voie humide, susceptibles de donner des indications beaucoup plus complètes et plus exactes.

Après avoir exposé les méthodes par voie sèche, l'auteur passe à l'étude succincte des réactifs et s'occupe ensuite des principaux caractères analytiques des métaux et métalloïdes. La recherche des métaux par voie humide dans un mélange de sels ou du métal d'un seul sel fait l'objet du chapitre V ; la recherche des métalloïdes est traitée dans le chapitre VI. Le volume se termine par des notions générales sur l'analyse qualitative des eaux.

En résumé, nous croyons que cet ouvrage, qui s'adresse aux personnes

qui ont déjà quelques notions de chimie générale, et qui veulent aborder l'étude de l'analyse qualitative, leur rendra de véritables services. Il a été conçu dans un but essentiellement pratique ; l'auteur s'est efforcé de faire, non pas un traité, mais un guide qui puisse seconder le chimiste à tout instant dans le laboratoire.

Étude sur le pouvoir réducteur de quelques sucres. — Nouvelle méthode de dosage pondéral de ces composés, par le Dr PH. CHAPELLE. — 4 brochure de 180 pages (chez Revellat, imprimeur, 25, quai des Grands-Augustins, ou chez l'auteur, à l'hôpital Tenon). Prix : 4 fr. — Dans ce travail, l'auteur a étudié le pouvoir réducteur du glucose, du sucre inverti, du lévulose, du lactose, du galactose, du maltose et du lactose hydrolysé. Il indique la méthode qu'il a adoptée pour le dosage de ces composés.

L'auteur ayant bien voulu faire, pour les *Annales de chimie analytique*, le résumé de son travail, celui-ci figurera prochainement parmi les travaux originaux. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaire adressée aux chimistes-experts pour l'analyse des beurres et relative au mode d'établissement de leurs rapports et mémoires. — Nous avons publié, dans le numéro de juillet dernier, une circulaire adressée par M. le Ministre de la justice aux procureurs généraux, relativement à l'application de la loi concernant la répression des fraudes dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine; nous publions aujourd'hui une circulaire adressée, le 5 mai 1899, par M. le Ministre de l'agriculture, aux chimistes-experts pour l'analyse des beurres, afin de leur indiquer le mode d'établissement et de transmission de leurs rapports et de leurs mémoires :

« J'ai l'honneur de vous transmettre ci-joint un exemplaire de la circulaire que j'adresse aux préfets, au sujet de la marche à suivre dans la transmission des pièces relatives aux prélèvements de beurres effectués en vertu de la loi du 16 avril 1897.

« J'appelle votre attention sur la partie de cette circulaire concernant les rapports et mémoires des chimistes-experts, et je vous prierai de vous conformer rigoureusement aux instructions données pour l'établissement de ces documents et pour leur transmission aux divers destinataires prévus par la loi. Vous trouverez, d'ailleurs, sous ce pli des modèles adoptés par mon administration.

« En ce qui concerne les rapports d'expertise, vous remarquerez que le cadre des renseignements à fournir correspond exactement aux diverses opérations énumérées dans le *Rapport présenté par le Comité consultatif des stations agronomiques et des laboratoires agricoles sur les procédés à employer pour reconnaître la fraude des beurres*, rapport qui a été approuvé par le Ministre de l'agriculture et dont un exemplaire vous a été transmis lors de votre nomination. Il importe, en effet, que mon administration puisse connaître les résultats de l'applica-

tion de ces procédés et soit exactement renseignée sur les motifs de vos conclusions.

« Vous devrez, d'ailleurs, présenter ces conclusions d'une manière aussi nette et catégorique que possible, en évitant d'employer des expressions dubitatives, telles que *beurre suspect*, *beurre douteux*, etc., expressions insuffisantes pour éclairer la religion du tribunal saisi de l'affaire, et vous voudrez bien faire connaître, autant qu'il vous sera possible, tous les caractères chimiques ou physiques susceptibles de révéler la présence dans l'échantillon des diverses matières généralement employées par les fabricants pour la préparation de ces deux produits, comme l'huile, le saindoux, etc.

« Quant aux mémoires des sommes qui vous sont dues pour frais d'expertise, je crois utile de vous rappeler de nouveau, cette disposition ayant été perdue de vue par plusieurs chimistes-experts, qu'aux termes de l'art. 15, § 2, de la loi du 16 avril 1897, les frais d'expertise et d'analyse ne sont à la charge du budget de mon ministère qu'en cas de non-constatation de fraude, d'ordonnance de non-lieu ou de jugement suivi d'acquiescement ; vos mémoires devront en tenir compte.

« J'aurai soin de vous informer de la suite judiciaire donnée à votre expertise, dès que le préfet du département du lieu du prélèvement m'aura transmis le dossier de l'affaire.

« Enfin, je ne saurais trop vous recommander, si vous n'en avez déjà pris vous-même l'initiative, de tenir registre de toutes les analyses que vous effectuerez en vertu de la loi de 1897, afin d'être à même de répondre immédiatement et avec certitude à toutes les demandes de renseignements que pourra provoquer l'ordonnement de vos mémoires et de contrôler les chiffres que vous y porterez ».

MODELE DES RAPPORTS

M....., chimiste-expert à.....

Rapport d (1).....

Date du prélèvement.....
Nom et prénoms du détenteur ou propriétaire de la marchandise.....
Domicile du dit.....
Nom et qualité de l'agent verbalisateur.....

ANALYSE

Caractères organoleptiques	{
	
	
Caractères physiques	{	Examen microscopique.....
		Point de fusion du beurre prélevé.....
		Point de fusion des acides gras.....
Caractères chimiques	{	Température critique de dissolution dans l'alcool.....
		Dosage des acides gras volatils.....
		Dosage des acides gras fixes.....
		Indice de saponification.....

(1) D'expertise ou de contre-expertise, suivant le cas.

CONCLUSIONS (1)

.....
Date de transmission du rapport et autres pièces au {
parquet du tribunal de..... }
Ou (en cas de non constatation de fraude) au {
préfet du département de..... }
A....., le.....

Le chimiste-expert,
(Signature)

(1) Ces conclusions doivent être ainsi formulées : *Le beurre est pur ; le beurre est falsifié*. Dans ce dernier cas, indiquer le pourcentage en margarine ou oléo-margarine.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 23 mai au 12 juin 1899 (1).

- 289.143. — 23 mai 1899. — **Société dite Pratt Process Company**.
Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique.
289.185. — 24 mai 1899. — **Spence (Francis-Mudie), Spence (David-Dick) et Spence (Howard)**. — Mode de production de certains composés soluble de titanium.
289.264. — 27 mai 1899. — **Michel, Wilhem et Richard**. — Appareil destiné à l'électrolyse des chlorures alcalins.
289.324. — 29 mai 1899. — **Gorgo**. — Salogène, four tournant pour la fabrication rapide et continue du sel de cuisine en briquettes.
289.691. — 7 juin 1899. — **Durruty**. — Fabrication d'un nouveau liquide éclairant.
289.828. — 12 juin 1899. — **Frank et Caro**. — Perfectionnements dans la fabrication des composés de l'azote.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

A CÉDER pour le prix du matériel **LABORATOIRE** installé dans une grande ville de province, s'occupant de produits de sucrerie et de distillerie, de teinturerie et de filature, d'analyses d'urine, de lait et de vins pour pharmaciens et particuliers. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turanne.

DEMANDE D'EMPLOI CHIMISTE, 28 ans, muni de bonnes références, désire emploi dans l'industrie, en France ou à l'étranger. — S'adresser au bureau des *Annales*.

Le Gérant : C. GRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse microchimique.

Par M. M.-E. Pozzi-Escor.

(Suite et fin) (1).

GROUPE DU FER

Fer. — On caractérise le fer, dans les sels ferriques : *a*, par le *ferrocyanure de potassium*, qui donne un précipité floconneux de bleu de Prusse, caractéristique en l'absence d'acides forts et facile à distinguer ; les sels ferreux peuvent être caractérisés à l'état d'oxalate ferreux $\text{FeC}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en prismes verts.

Nickel. — On le caractérise à l'état d'azotite triple ; pour cela on opère en solution ammoniacale, qu'on additionne d'acétate de plomb et d'acide acétique, parfois d'une trace d'un sel de thallium ; l'acétate triple se présente sous la forme de petits cubes jaunes, répondant à la formule $2\text{K AzO}^3. \text{Ni}(\text{AzO}^3)^3. \text{Pb}(\text{AzO}^3)^2$.

On peut encore faire usage de la précipitation à l'état de *phosphate ammoniaco-nickeloux* ou d'oxalate de nickel NiC^2O^4 , qui précipité par l'oxalate de potassium, se présente en prismes pyramidaux.

Cobalt. — On le caractérise facilement : *a*, à l'état d'azotite *cobaltico-potassique*, par l'addition d'azotite de potassium et d'acide acétique ; ce sont de petits grains jaunes, presque noirs à la lumière transmise. A chaud, ils se présentent sous forme de cubes et d'octaèdres ; *b*, à l'état de *sulfocyanure cobalto-mercurique*, par l'addition d'un sel mercurique et de sulfocyanure d'ammonium. Ce composé se présente sous forme de magnifiques rhombes bleus tout à fait caractéristiques ; *c*, à l'état de *chlorure purpuréo-cobaltique*, suivant les indications de Terreil, ou à l'état de *molybdate roséo-cobaltique*, suivant nos propres indications.

Chrome. — On peut employer : *a*. la caractérisation à l'état de chromate d'argent Ag^2CrO^4 ou de *bichromate d'argent* $\text{Ag}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ précédemment indiquée ; on ajoute avec avantage un excès d'acide sulfurique ; *b*, à l'état de *chromate de plomb* PbCrO^4 ; on opère avec une solution très fortement azotique ; le sel cristallise en prismes clinorhombiques jaune orangé bien définis.

La caractérisation des sels de chrome se ramène facilement à celle des chromates par addition d'eau oxygénée à leur solution ammoniacale.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 303, 334, et 375.

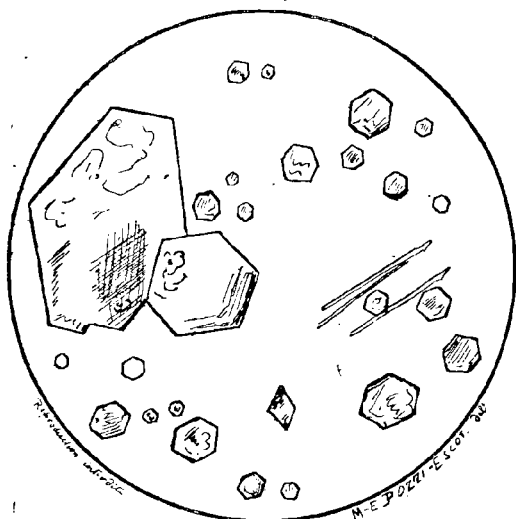
Manganèse. — On le caractérise : *a*, à l'état d'*oxalate manganoux*, $MnC^2O^4, 3H^2O$. On opère de préférence en solution ammoniacale ; ce sont des cristaux prismatiques, soudés entre eux et formant des étoiles à croisement de trois baguettes incolores ; *b*, à l'état de *phosphate ammoniaco-manganoux*, $MnAzH^4PhO^4, 6H^2O$; on fait usage d'ammoniaque et d'un phosphate alcalin. Ce sont des cristallites en forme d'*X* et des cristaux hémimorphes, dérivés du système rhombique ; la potasse et l'eau oxygénée les colorent en brun.

GRUPE DE L'ÉTAIN

Etain. — On caractérise les *sels stanniques* : *a*, à l'état de *chloro-stannate de césium*, qui cristallise en cubes et octaèdres incolores, que l'*iodure de potassium* colore en jaune par transformation en *chloro-iodostannate*.

On caractérise les *sels stanneux* : *a*, à l'état d'*oxalate stanneux*, SnC^2O^4 , qui cristallise dans des systèmes peu caractéristiques et affectant la forme de la lettre H (l'oxalate de potassium donne de meilleurs résultats que l'acide oxalique) ; *b*, on peut aussi caractériser les sels stanneux par le *chlorure aurique*, qui donne un précipité de pourpre de Cassius se prêtant bien aux observations microchimiques.

Plomb. — On caractérise le plomb : *a*, à l'état d'*iodure de plomb*



par l'*iodure de potassium*, qui donne de beaux cristaux ou de belles lamelles hexagonales jaunes, souvent frangées (fig. 45) ; les gros cristaux semblent être orthorhombiques ; *b*, à l'état de *chlorure* $PbCl^2$, par l'acide chlorhydrique ; ce sont des aiguilles ou des lamelles rhombiques,

Fig. 45. — Iodure de plomb. — Grossissement 100/1. qu'on peut faire recristalliser par dissolution dans l'eau chaude ; *c*, à l'état de *sulfate* $PbSO^4$, qu'on dissout une fois précipité par l'acide azotique

et qui cristallise alors en tables hexagonales et en rhombes aigus ; d, on peut encore faire usage de *chromate alcalin* ou d'*acide oxalique* ; l'oxalate est en grains, cristaux cruciformes et baguettes rectangulaires assez peu caractéristiques.

Titane. — On caractérise les titanates en les fondant avec du *bi-sulfate de potassium* et traitant par l'eau oxygénée, qui donne, avec la plus faible trace de composé titanique, la coloration rouge de l'*acide pertitanique* très nette et caractéristique.

On caractérise aussi les solutions titaniques en les additionnant d'acide fluorhydrique, puis de *chlorure de rubidium*, qui donne un *fluotitanate de rubidium*, $TiFl^4 \cdot 2RbFl \cdot H^2O$, en lamelles hexagonales oblongues et rectangles, souvent tronquées sur les angles.

GROUPE DU PLATINE

Platine. — On caractérise le platine : dans les sels platinieux, à l'état de *chloroplatinite cuivrique ammoniacal*, par l'addition de sul-

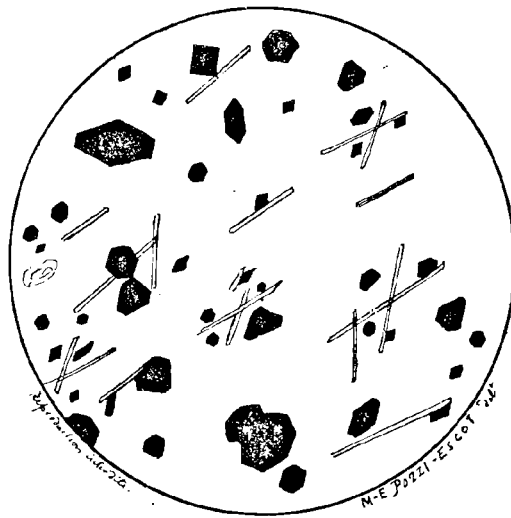


Fig. 16. — Iodoplatinat de potassium.
Grossissement : 400/1.

fate de cuivre, de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque ; ce sont de grandes aiguilles d'une belle couleur violette intense.

Pour les sels platiniques, le meilleur procédé consiste à faire usage des *chloroplatinates* alcalins précédemment décrits.

Nous recommandons aussi la précipitation à

l'état d'*iodoplatinat de potassium* par l'iodure de potassium en excès ; ce sont de très beaux octaèdres couleur graphite et très caractéristiques (fig. 16).

Iridium. — On caractérise ce métal à l'état de *chloro-iridate de cæsium*, qui donne de très petits octaèdres rouge cinabre, très nets et caractéristiques.

Rhodium. — On le caractérise à l'état d'*azotite double de cæsium et de rhodium* ; le précipité ressemble à l'*azotite cobaltico-*

potassique; les cristaux sont plus grands et d'un aspect bien caractéristique.

Ruthénium. — On emploie le *chlorure de cæsium*, qui donne un dépôt brun-rouge, formé de grains fins et solubles dans l'eau chaude, mais ne donnant pas de cristaux caractéristiques par évaporation.

Palladium. — On le caractérise : *a*, à l'état d'*iodure palladeux* PdI^2 , qui cristallise en petites aiguilles rouge-orangé et en rosettes jaune-clair, gracieusement ramifiées; *b*, à l'état de *chloro-palladite thalleux*, qui se présente sous forme de courtes aiguilles d'une couleur brunâtre; *c*, à l'état de *cyanure de pallad-ammonium*, $\text{PdCy}^2.2\text{AzH}^3$, qui cristallise en cubes incolores, ou par précipitation à l'aide du sulfocyanure d'ammonium et du sulfate thalleux, qui donnent à chaud de belles rosettes rectangulaires ou des cristaux en forme de prismes rectangulaires et de croix.

Vanadium. — Les métavanadates se caractérisent : *a*, à l'état de *pyrovanadate de thallium*, $\text{Ti}^1\text{Va}^2\text{O}^7$, par le chlorure de thallium; ce sont des cristaux incolores, appartenant au système orthorhombique, bâtonnets et hexagones bien définis; traités par une solution ammoniacale, ils deviennent de couleur ambrée-pâle; *b*, à l'état de *métavanadate d'ammonium*; cristaux lenticulaires très bi-réfringents et présentant des extinctions suivant leur allongement; *c*, à l'état de *pyrovanadate d'argent*, par précipitation à chaud dans une solution fortement acétique; le sel se présente alors sous forme de bâtonnets orangés, de faisceaux ou d'étoiles.

Uranium. — On peut employer, pour caractériser l'uranium, la réaction que nous avons indiquée à l'article *sodium* (*acétate double d'uranyle et de sodium* ou *acétate triple d'uranyle-sodium-magnésium*). On peut aussi additionner d'*acide acétique*, neutraliser par le *carbonate d'ammonium* en excès et introduire un grain de *sulfate thalleux* dans la goutte d'essai; il se forme de beaux cristaux rhombiques, légèrement teintés de jaune.

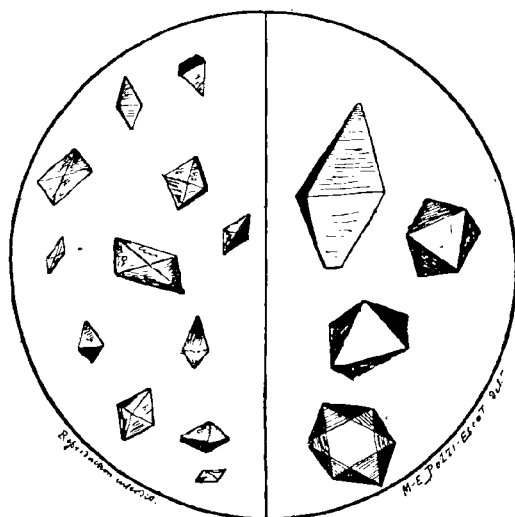
Tungstène. — On caractérise le tungstène : *a*, à l'état de *phosphotungstate de thallium*, $\text{TiPhO}^4.12\text{TuO}^3.n\text{H}^2\text{O}$. Ce composé cristallise en cristaux incolores de même forme et de même grosseur que ceux de phospho-molybdates; une teinte jaune serait l'indice de la présence du molybdène; *b*, à l'état de *tungstate thalleux*, Ti^2TuO^4 , qui cristallise en lamelles hexagonales d'un très grand diamètre.

Molybdène. — On le caractérise : *a*, à l'état de *molybdate thalleux* Ti^2MoO^4 , par le sulfate thalleux; on opère en solution alcaline; ce sont des tables hexagonales incolores et miroitantes; *b*, à l'état de *phospho-molybdate-d'ammonium* ou de *potassium* ou de *thallium*,

$AzH^4PhO^4.12MoO^3.2H^2O$; on prend soin de ne pas mettre un excès de phosphate alcalin.

Or. — On caractérise l'or : *a*, par le précipité de *pourpre de Cassius* ; ce précipité, pulvérent, rouge, se prête très bien aux observations microchimiques ; *b*, à l'état de *chloro-aurate thalleux*, $AuCl^3.TlCl$. Ce composé cristallise en longues gerbes entremêlées de tablettes hexagonales de chlorure thallique ; dans le cas de solutions très diluées, les gerbes sont remplacées par des aiguilles.

Zirconium. — On caractérise le zirconium : *a*, à l'état d'*oxalate zircono-potassique*, $2K^2C^2O^4.Zr(C^2O^4).4H^2O$, qui cristallise en octaèdres quadratiques, appartenant



au système quadratique ; *b*, à l'état de *fluozirconate de rubidium*, $ZrFl^4.3RbFl$, par l'addition de *fluorure d'ammonium*, d'*acide chlorhydrique* et de *chlorure de rubidium*. Ce composé cristallise en octaèdres incolores, fortement réfringents (fig. 17) ; il se dépose aussi parfois des prismes

Fig. 17. — A gauche : Oxalate zircono-potassique. — A droite : Fluozirconate de rubidium. — Grossissement : 160/1. (sans doute $ZrFl^4.2RbFl$).

Analyse des colles fortes; dosage de la gélatine.

Par M. A. RUFFIN.

Il existe peu de méthodes pour l'essai chimique des colles fortes.

Jusqu'à ces dernières années, on déterminait la valeur d'une colle en se basant sur des procédés indiqués par Grœger et par Risler Beugnat.

Nous avons eu l'occasion d'examiner de nombreux échantillons de colle et nous avons pu comparer la valeur des différentes méthodes de dosage de la gélatine ; la qualité d'une colle forte

dépend, en effet, de la quantité de gélatine pure qu'elle contient.

Toutes les méthodes préconisées pour ce dosage sont défectueuses ; elles donnent lieu à des écarts considérables, et les résultats obtenus ne sont qu'approximatifs à 5 p. 100 près.

I. — Le procédé Grøeger consiste à dissoudre un poids connu de gélatine dans vingt fois son poids d'eau bouillante. Lorsque la solution est refroidie, on la traite par de l'eau renfermant 1/20 de tannin. Le précipité de tannate de gélatine est recueilli sur un filtre, lavé, séché et pesé. La quantité de gélatine est déduite du poids de tannate de gélatine obtenue, sachant que 43 parties de gélatine pure se combinent à 57 parties de tannin.

II. — Le procédé de Beugnat est une méthode analogue.

On prépare une solution renfermant 10 gr. d'acide tannique par litre d'eau et une solution de 10 gr. de colle de poisson et 20 gr. d'alun par litre d'eau.

On détermine le titre de la première solution par rapport à la seconde, et on dilue de telle façon que les deux solutions se saturent par volumes égaux.

On dissout alors 10 gr. de la colle à essayer avec 20 gr. d'alun dans un litre d'eau ; on prélève 10 cc. de cette solution, que l'on mélange avec un égal volume de la solution tannique.

Il se forme un précipité qu'on filtre ; on ajoute encore 1 cc. de solution tannique et l'on continue ces additions successivement jusqu'à ce qu'une nouvelle dose de tannin ne produise plus de précipité.

Le nombre de cc. employés indique finalement la proportion de gélatine.

Ces deux procédés d'analyse sont loin d'être parfaits : d'abord, ils sont forts longs et ils ne peuvent ensuite fournir que des termes de comparaison entre différents échantillons de colle.

Nous avons aussi essayé la méthode de Grøeger, basée sur la quantité d'eau absorbée après vingt-quatre heures d'exposition à l'humidité ; ce procédé est approximatif.

III. — Enfin, la méthode qui nous a fourni les résultats les plus exacts est la méthode indiquée par M. Ferdinand Jean.

Ce procédé consiste à précipiter la gélatine par un excès de tannin, puis à titrer l'excès du précipitant par une solution d'iode.

On fait gonfler dans l'eau froide 1 gr. de la gélatine à essayer ; on achève la solution au bain-marie et on l'étend d'eau de façon à faire 100 cc. à la température de 35 degrés.

10 cc. de cette solution sont additionnés de 10 cc. d'une solution de tannin pur à 1 p. 100 et le tout est agité avec 5 gr. de chlo-

rure de sodium et 1 gr. de bicarbonate de soude, pour insolubiliser le tannate de gélatine.

On passe le précipité sur un filtre plat en papier à filtration rapide, placé dans un entonnoir Joulie, et on recueille le liquide filtré dans un gobelet de verre portant deux traits de jauge, l'un à 45 cc., l'autre à 60 cc.. Le précipité et le filtre sont lavés avec de l'eau salée marquant 23° Baumé, jusqu'à ce que le volume du liquide arrive au premier trait de jauge. On verse alors goutte à goutte une solution d'iode titrée contenant 4 gr. d'iode par litre, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange iodotannique, portée sur un double papier à filtrer, frotté avec de l'amidon en poudre, laisse une tache bleue. On ajoute alors de l'eau distillée jusqu'au second trait de jauge, et l'on continue de verser la solution d'iode, jusqu'à ce qu'une nouvelle touche produise une tache légèrement bleue.

Connaissant le titre de la solution par rapport à 0 gr. 01 de tannin pur, on calcule le tannin en excès, qu'on retranche du tannin total employé pour la précipitation, et l'on a ainsi la quantité de tannin précipité par la gélatine.

Comme la pureté du tannin à l'éther est assez variable, il est indispensable de faire l'essai, par la peau, du tannin servant de type et de tenir compte de son titre lors de la préparation de la solution de tannin ; c'est ainsi que, le tannin qui a servi à nos essais contenant 95 p. 100 de tannin, on en a pesé 1 gr. 05 au lieu de 1 gr., pour avoir une solution à 1 p. 100 de tannin pur.

Pour déterminer le titre de la solution d'iode, par rapport à 0 gr. 01 de tannin, on a pris 10 cc. de la solution de tannin à 1 p. 100, dont on a fait 100 cc., et on a opéré le titrage sur 10 cc. dans un volume 60 cc.. On a trouvé que 11 cc. d'iode = 0,01 de tannin.

10 cc. de la solution de gélatine type, précipités par 10 cc. de la solution de tannin à 1 p. 100, ont demandé, pour le tannin en excès, 11 cc. 4 de solution d'iode.

Comme 11. cc. sol. iode = 0,01 tannin

11. cc. 4 = 0,0103 »

Soit tannin en excès 0,0103

Soit tannin précipité par la gélatine 0,0897

d'où 89,7 de tannin correspondent à 79,4 de gélatine, 100 de tannin correspondant à 88,5 de gélatine.

Nous consignons dans le tableau ci-dessous les résultats des analyses que nous avons faites comparativement par les méthodes de Grœger, Beugnat et Ferdinand Jean.

GÉLATINE P. 100 CONTENUE DANS LA MATIÈRE SÈCHE :

Echantillons	Méthodes			Eau absorbée p. 100
	Grœger	Beugnat	F. Jean	
Colle de volaille	69.80	71	76.80	26.0
» poisson	85.20	89	92.7	10.5
» veau	70	82	86	3.24
» cheval. . . .	75.12	80.5	80.40	6.20
» mouton	78.9	79	82	3.45
» bœuf	80.52	80.7	80.95	4.0
Colle anglaise	87.60	87.12	89.26	3.50
Colle de déchets	78	76.34	76.91	3.0
Colle à doreurs. . . .	58.90	53.25	63.9	
Colle au baquet,	44.27	50.19	46	
Gélatine grénétine . . .	93	91.20	96.78	
Gélatine de Givet. . . .	90.71	90.50	96.20	
Colle de Flandre	86.10	69.24 (1)	85.8	
Colle de Hollande . . .	76	72.40	87	
Colle à bouche	62.31	60	59.42	
Colle forte liquide . . .	40	39.71	41.20	
Colle d'os	79	84.25	80.52	
Colle blanche	60.65	60.20	64	
Gélatine pour vins . . .	86	80.51	89.40	
Gélatine liquide p ^r vins (1)	87.2	82	85.2	

A propos du titrage de l'eau oxygénée.

M. Demichel nous adresse la lettre suivante, que nous insérons très volontiers :

Paris, 13 novembre 1899.

Monsieur,

« Je lis, dans le numéro des *Annales de Chimie analytique* du mois de novembre 1899, l'article de M. Cormimbœuf, faisant connaître une méthode qu'il croit nouvelle pour le titrage de l'eau oxygénée.

« Cette méthode est, au contraire, déjà ancienne, car j'en ai trouvé la description dans le *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, juillet et août 1885, page 383 ; voici en quels termes M. Contamine, l'auteur de ce procédé, décrit le mode opératoire :

« Après avoir saturé l'eau oxygénée par l'ammoniaque, de manière à avoir un liquide neutre, on prend, à l'aide d'une

(1) Liquéfiée par un long chauffage à l'autoclave à 120 degrés.

« pipette, 1 cc. de l'eau oxygénée à analyser, qu'on introduit
« dans un tube gradué fermé à une extrémité.

« Ce tube, d'une capacité totale de 50 cc., porte un trait circu-
« laire à l'endroit correspondant à 30 cc.. Au-dessus de ce trait,
« la graduation est indiquée en dixièmes de cc..

« On achève de remplir avec de l'eau distillée ou même ordinaire,
« jusqu'au trait circulaire ; puis on introduit dans le tube quel-
« ques cristaux de permanganate de potasse, enveloppés dans un
« morceau de papier de soie.

« On bouche immédiatement l'éprouvette avec le doigt et l'on
« agite ; tout l'oxygène se dégage ; il n'y a plus qu'à renverser
« l'éprouvette sur la cuve à eau et à lire le volume total (oxy-
« gène et air). La différence entre le volume occupé primitive-
« ment par l'air ($50 - 30 = 20$ cc.) donne le volume nouveau,
« qui est le nombre de cc. d'oxygène renfermé dans l'eau oxy-
« génée.

« Ce volume d'air de 20 cc. est nécessaire et suffisant pour
« permettre à l'opérateur de maintenir le doigt sur l'éprouvette,
« malgré la pression du gaz, jusqu'à ce que tout le gaz soit dé-
« gagé, ce qu'on reconnaît lorsque la teinte brune du sesqui-
« oxyde de manganèse produit est cachée par la teinte rouge du
« permanganate non décomposé et en excès ».

Agréé, Monsieur, etc.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du potassium et du sodium dans les roches. — M. BONJEAN (*Bull. Soc. chim.*, 20 juillet 1899, p. 691). — L'auteur donne les résultats des analyses de onze roches volcaniques provenant de l'étoilement périphérique du Mont-Dore. Il était important de déterminer exactement les quantités respectives de soude et de potasse qu'elles renfermaient, et voici la méthode d'analyse qui a été employée.

1^o On détermine la silice, l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux et SO^2H^2 après attaque de la roche par le mélange des carbonates alcalins.

2^o Pour le dosage des métaux alcalins, on effectue une attaque de 1 gr. de roche avec 0 gr. 5 de carbonate de chaux au four de MM. Forquignon et Leclerc. On contrôle la silice, mais les résultats obtenus pour l'oxyde de fer et l'alumine, la chaux et la magnésie sont généralement inexacts, par suite de leur dissémination dans la grande quantité de chaux introduite. On élimine donc ces corps par les procédés ordinaires et on évapore le liquide résiduaire au bain-marie ; on chasse par légère calcination les

sels ammoniacaux et on reprend par l'eau. On sépare la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; on chasse l'ammoniaque et on précipite le phosphate d'ammoniaque par un léger excès d'une solution fraîche d'acétate neutre de plomb à 10 p. 100. On élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on filtre et on évapore le liquide ; on incinère le résidu au rouge sombre ; on reprend par l'eau acidulée au moyen d'HCl ; on filtre et on concentre.

On précipite le potassium par le chlorure de platine avec addition d'alcool étheré. On filtre, on lave à l'alcool, on dissout le chloroplatinate dans l'eau chaude, et on déplace le platine par le magnésium ; on filtre, on lave, on incinère et on pèse le platine correspondant au potassium.

Dans le liquide séparé du chloroplatinate de potasse, on chasse l'alcool et on précipite le platine par l'hydrogène sulfuré à chaud ; on filtre et on évapore le résidu, que l'on porte au rouge après addition de SO^2H^2 . On pèse le sulfate de soude obtenu.

Ce procédé est long et délicat, mais les quantités de soude et de potasse ne peuvent être déterminées exactement qu'après un isolement des sels de ces métaux à l'état de pureté absolue.

La teneur de ces roches en potasse varie de 1,58 à 5,89 p. 100 ; la soude varie de 4,72 à 6,17 p. 100.

G. S.

Recherche de la nucléo-albumine dans l'urine. —

MM. L. GARNIER et L. MICHEL. (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 août 1899). — Ott a proposé de rechercher la nucléo-albumine dans l'urine au moyen du réactif d'Almén (tannin en présence du chlorure de sodium) ; les auteurs ont pris 1 litre d'urine, qu'ils ont mêlée avec 1 litre de solution saturée de chlorure de sodium et 200 cc. d'une solution récente de tannin à 5 pour 100 ; il s'est produit un abondant précipité, qui a été lavé avec un mélange des deux solutions de chlorure de sodium et de tannin, puis avec un peu d'eau ; ce précipité a été ensuite desséché sur SO^2H^2 , et MM. Garnier et Michel ont obtenu 5 gr. d'une substance grisâtre, légère et friable, soluble dans l'eau froide et dans l'alcool faible, plus soluble dans l'eau chaude.

Cette substance, analysée par le procédé Kjeldhal, n'a donné que des traces d'azote ; d'autre part, calcinée dans un tube, elle se sublime et donne des aiguilles de pyrogallol, dont la solution est colorée en rouge par le perchlorure de fer ; il était donc évident que le précipité était formé en presque totalité par du tannin.

Quelle était la substance de l'urine, qui avait pu précipiter le tannin ? Le chlorure de sodium, en solution saturée, précipite une solution concentrée de tannin, mais il ne détermine aucun précipité dans une solution de tannin à 4 pour 100.

MM. Garnier et Michel ont alors fait une urine artificielle en préparant une solution contenant 0 gr. 50 de phosphate de soude,

additionnée ou non d'urée et de chlorure de sodium, et ils ont soumis cette solution à la réaction de Ott ; ils ont alors obtenu un abondant précipité de tannin, soluble dans l'eau ; il semble donc que ce sont les phosphates de l'urine qui déterminent la précipitation du tannin.

La réaction de Ott ne pouvant servir à caractériser la nucléo-albumine, on doit se borner à rechercher cette substance par les moyens connus :

1^o Réaction de Keller, consistant en un léger anneau blanc qui se forme après qu'on a versé dans l'urine de l'acide nitrique avec une pipette, anneau qu'on observe à un ou deux millimètres au-dessus de la surface de séparation des deux liquides.

2^o Action de l'acide acétique sur l'urine étendue de 2 volumes d'eau, action qui se traduit par un louche que ne fait pas disparaître un excès d'acide, mais que l'acide chlorhydrique fait disparaître.

3^o Action de la chaleur, puis addition de 1/10 d'acide azotique (sans chauffer de nouveau) ; il se produit un trouble par le refroidissement.

Dosage des matières albuminoïdes dans le sérum sanguin. — M. PATEIN (*Journ. de pharm. et de chimie* du 15 septembre 1899). — Le sérum sanguin de l'homme contient, outre la sérine et la globuline, une albumine précipitable par l'acide acétique. Pour obtenir cette albumine, on étend le sérum de dix fois son poids d'eau, et on l'additionne d'acide acétique au dixième, jusqu'à réaction faiblement, mais nettement acide ; au bout de vingt-quatre heures, il se forme un précipité blanc, qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée acidulée avec l'acide acétique. Cette albumine se dissout dans l'acide acétique, le carbonate de soude et le phosphate de soude ; elle est insoluble dans une solution concentrée de chlorure de sodium ; elle se caractérise encore par sa solubilité dans l'urine. C'est une *alcalialbumine*, dont les propriétés ressemblent à celles de l'*alcalioalbumine* et M. Patein propose de lui donner le nom d'*alcaliséralbumine*.

Pour doser les diverses matières albuminoïdes du sérum sanguin, M. Patein commence par doser l'albumine totale ; puis, il dose la somme de la sérine et de la globuline dans le sérum privé d'alcaliséralbumine ; la différence entre les deux résultats est le poids de l'alcaliséralbumine.

Dosage de l'albumine totale. — Pour faire ce dosage, M. Patein prend 10 cc. de sérum, qu'il étend de 90 cc. d'eau ; il rend ce liquide à peine acide au moyen de l'acide acétique, et il porte à l'ébullition, après addition de 1 à 2 gr. de sulfate de soude ; il recueille le coagulum ; il le lave à l'eau bouillante, à l'alcool et à l'éther ; puis il le sèche. La moyenne trouvée par lui a été de

77 gr. 30 par litre de sérum de densité 1.028, soit 75 gr. 40 par kilogr..

Dosage de la somme de la sérine et de la globuline. — M. Patein sépare l'alcaliséralbumine en opérant comme il a été dit ci-dessus, c'est-à-dire en acidifiant par l'acide acétique 10 cc. de sérum additionné de 90 cc. d'eau ; l'acidification est le point important de l'opération ; car, si l'acide est insuffisant, la précipitation est incomplète, tandis que le précipité se redissout si l'acide est en excès. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre et on porte le filtratum à l'ébullition ; après lavage et dessiccation, le précipité est pesé. M. Patein a trouvé 73 gr. par litre, soit 72 gr. 95 par kilogr..

En retranchant ce dernier poids de 75 gr. 40 (poids de l'albumine totale), on a 2 gr. 45 pour le poids de l'alcaliséralbumine.

Dosage de la globuline et de la sérine. — Pour connaître les proportions de globuline et de sérine, on suit généralement le procédé d'Hammarsten, qui consiste à précipiter la globuline par le sulfate de magnésie, et à calculer la sérine par différence.

M. Patein procède différemment : il prend 10 cc. de sérum, qu'il additionne de neuf fois son volume d'eau et dont il enlève l'alcaliséralbumine ; il introduit ce sérum dans une éprouvette graduée de 250 cc. ; il sature par le sulfate de magnésie (environ 80 gr.) ; il agite pour dissoudre le sel et précipiter la globuline ; après un repos suffisant, il lit le volume occupé par le liquide de l'éprouvette ; celui-ci occupe toujours de 147 à 148 cc. ; il filtre et recueille la moitié de ce volume, qui contient la sérine de 5 cc. de sérum ; il acidule par l'acide acétique et il porte à l'ébullition ; il lave le précipité à l'eau bouillante ; il sèche et pèse. Il a trouvé 46 gr. 30 par litre de sérum, soit 45 gr. 03 par kilogr. ; la proportion de globuline est donc de 72 gr. 25 — 45 gr. 03 = 27 gr. 092.

Les résultats obtenus par M. Patein diffèrent peu de ceux de M. Hammarsten, ainsi qu'on peut en juger par l'examen du tableau suivant :

	Hammarsten	Patein.
Albumine totale	76.2	75.4
Alcaliséralbumine	» »	2.45
Sérine	45.2	45.03
Globuline	31.0	27.92

La différence porte sur la globuline, et elle provient de ce que M. Patein dose cette dernière dans le liquide privé d'alcaliséralbumine, tandis que M. Hammarsten compte l'alcaliséralbumine comme globuline.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Sur les indicateurs alcalimétriques. — M. F. GLASSER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 273). — Les indicateurs peuvent se diviser en 3 groupes :

1^{er} GROUPE (*Sensible aux alcalis*)

- a) Tropéoline 00 ;
- b) Méthyléthylorange, diméthylamidoazobenzol ;
- c) Rouge Congo, benzopurpurine, iodéosine, cochenille ;
- d) Lackmoïde ;

2^e GROUPE

- a) Fluorescéine, phenacétoline ;
- b) Alizarine, orseille, hématoxyline, galléine ;
- c) Tournesol ;
- d) Paranitrophénol, teinture de gaïac ;
- e) Acide rosolique ;

3^e GROUPE (*Sensible aux acides*)

- a) Tropéoline 000 ;
- b) Phénolphtaléine, curcuma, curcumine, flavescine ;
- c) α Naphтолbenzéine ;
- d) Bleu Poirrier C₄B.

Tous ces indicateurs sont des acides, des phénols ou des sels, qui, dans les titrages, prennent part à la réaction et sont, par conséquent, dépendants de la nature de la solution à titrer.

On remarque que la fonction acide est très accentuée dans le premier groupe ; ces indicateurs ont donc une plus grande sensibilité vis-à-vis des bases ; les sels qu'ils forment sont plus stables, et ils sont insensibles vis-à-vis des acides faibles. Inversement, dans le 3^e groupe, la fonction acide est peu caractérisée ; ces indicateurs sont donc très peu sensibles vis-à-vis des bases ; leurs sels sont très peu stables, et ils sont très sensibles vis-à-vis des acides. Les indicateurs du 2^e groupe sont intermédiaires.

La classification est faite de telle façon qu'en commençant par le premier membre du 1^{er} groupe, la sensibilité aux alcalis décroît, et la sensibilité aux acides augmente.

La connaissance de la place qu'occupe l'indicateur dans ce tableau a surtout de l'importance quand il s'agit du titrage de corps dont la fonction acide ou basique n'est pas bien accusée, par exemple les bases faibles, les sels d'alumine, les carbonates, silicates, arseniates alcalins.

On peut tirer d'autres conclusions au sujet de la nature d'un acide ou d'une base, si l'on emploie pour le titrage plusieurs indicateurs ; par exemple, si deux acides différents se laissent titrer

nettement au tournesol, mais non pas avec le lackmoïde, on peut conclure de ce fait que les deux acides en question sont de la même force.

Le fait que des acides organiques homologues, possédant le même nombre de groupes carboxyles sont d'autant plus puissants que leur poids moléculaire est plus faible se trouve ici bien vérifié. Ainsi, l'acide formique se laisse titrer assez nettement par le lackmoïde et très nettement par le tournesol ; pour l'acide acétique, il vaut mieux, comme on sait, employer un indicateur du 3^e groupe, car le tournesol ne vire pas assez nettement.

Pour les acides monobasiques du type $C^mH^{n+2}O^2$, il vaut mieux employer des indicateurs du 3^e groupe. Les mêmes règles s'appliquent aux acides polybasiques.

Tous les indicateurs cités plus haut ne virent nettement qu'avec les bases fortes. Remarquons ici que le virage de l'indicateur ne se produit avec précision que si le produit formé est neutre vis-à-vis de l'indicateur.

Les sels minéraux à base faible agissent comme des acides sur les indicateurs sensibles aux acides.

Les sels ammoniacaux à acides minéraux sont acides vis-à-vis des indicateurs ; l'acidité est faible sur ceux du groupe 1, mais elle est très nettement accusée sur ceux du groupe 3. Ce qui intervient là, c'est la propriété que possèdent ces sels d'être facilement décomposés par l'eau.

Les sels minéraux à base forte ne sont pas dédoublés.

Il arrive néanmoins que les bases fortes ne se laissent pas titrer avec netteté, et cela tient à l'action que l'eau exerce sur l'indicateur lui-même ; c'est ainsi que, dans les solutions très étendues, il faut d'abord tenir compte de l'action que l'eau seule exerce sur l'indicateur.

Lorsqu'on titre les acides faibles à l'aide d'un indicateur des groupes 1 et 2, il se produit les mêmes phénomènes que ceux que l'on observe sur les sels minéraux à base ammoniacale. Ainsi, les indicateurs des groupes 1 et 2 agissent sur les acétates alcalins comme si ces sels étaient alcalins ; l'eau dédouble, en effet, ceux-ci en leurs éléments et c'est la base qui agit sur l'indicateur.

Lorsqu'une solution faiblement alcaline a été colorée en rouge par la phtaléine du phénol, elle se décolore au bout d'un certain temps. On a longtemps attribué ce fait à l'acide carbonique de l'air. L'auteur a mis en évidence, par quelques expériences concluantes, l'action que l'eau seule exerce sur la phtaléine du phénol.

Cette action de l'eau s'exerce sur tous les indicateurs du groupe 3 ; l'eau agit sur eux comme un acide ; presque nulle dans les solutions peu étendues, cette action est telle, dans les liqueurs très diluées, qu'un titrage rigoureux devient impossible ; il faut alors faire un essai à blanc avec la même quantité d'eau et d'indicateur.

Avec les indicateurs du groupe 1, le phénomène se produit en sens inverse. Si l'on ajoute à un demi-litre d'eau une petite quantité d'une solution de lackmoïde, le liquide se colore en bleu et il faut environ 0 cc. 3 d'une solution décimorinale d'acide sulfurique pour arriver à la teinte neutre.

Il faut la même quantité d'acide pour donner à un demi-litre d'eau colorée en jaune par l'orangé de méthyle, ou en rouge par le rouge Congo, les couleurs de virage orangé ou violet.

Ce phénomène peut s'expliquer par la décomposition de l'eau H²O (en très faible quantité) en H et OH.

Comme les indicateurs du premier groupe sont insensibles vis-à-vis des acides faibles, il n'y a que la partie basique de l'eau c'est à-dire l'atome d'hydrogène qui agit.

Voilà donc ce qui expliquerait la réaction alcaline de l'eau vis-à-vis des indicateurs du premier groupe.

J. W.

BIBLIOGRAPHIE

Traité élémentaire de chimie organique, par A. BERNTHSEN, directeur scientifique de la Société « Badische Anilin und Soda fabrick », première édition française, traduite de l'allemand, sur la sixième édition, par MM. CHOFEL et E. SUAIS, chimistes au Laboratoire de recherches de l'usine Poirrier, 1 vol. de 530 pages (Ch. Béranger, éditeur, 15, rue des St-Pères, Paris). Prix du vol. relié : 15 fr. — Le Traité de chimie organique de Bernthsen, qui a obtenu en Allemagne un très grand succès, a été édité en anglais, en russe et en italien. Aussi les chimistes français qui ne connaissent pas la langue allemande sauront-ils gré à MM. Chofel et Suais de nous en avoir donné une édition française.

« Nous nous sommes efforcés, disent-ils dans leur préface, de conserver, « dans cette traduction, les particularités de l'édition allemande, en « même temps que la concision et la clarté de son texte ; pour cela, nous « avons dû conserver certaines dénominations peu usitées en France et « qui, néanmoins, répondent à un besoin réel, entre autres, celle d'*esters*, « appliquée aux *ethers acides*, composés si différents des oxydes des radi- « caux alcooliques avec lesquels la nomenclature ordinaire les confond « sous la dénomination collective d' « *ethers* ».

Les indications bibliographiques ont été ramenées, toutes les fois qu'il était possible, aux publications françaises, ce qui rendra de grands services aux chimistes qui n'ont point entre les mains les collections des *Berichte* ou des *Annalen*.

Ce volume résume, sous une forme très claire et très précise, l'état actuel de nos connaissances en chimie organique.

Ajoutons qu'il est agréable et facile à consulter, car son impression a été très soignée. Cette considération, jointe au mérite propre de l'ouvrage, contribuera, sans aucun doute, à en faire un volume de fond de la bibliothèque des laboratoires.

Modes opératoires des essais du commerce et de l'industrie, par L. CUNIASSE et R. ZWILLING. — 1 vol. de 302 pages, (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 6 fr. — Les auteurs ont résumé dans ce volume les cours pratiques d'analyse chimique qu'ils professent aux laboratoires Bourbouze. Ils y ont condensé les méthodes faciles et d'une précision suffisante que l'on peut employer pour effectuer l'analyse des produits de l'industrie et du commerce.

La première partie, consacrée à l'analyse minérale, donne l'analyse des eaux, des engrais, les essais d'or et d'argent. etc.

La seconde partie, qui traite de l'essai des matières organiques, donne la manière de faire l'essai des charbons, des farines, des produits de l'industrie sucrière, des pétroles, des caoutchoucs, des savons, des papiers, et des diverses matières alimentaires. Mentionnons tout particulièrement, dans cette partie, la méthode de recherche des principaux colorants de la houille.

Dans la préface que M. Girard, Directeur du laboratoire municipal de Paris, a consacré à ce volume, il dit, avec raison, que c'est un résumé clair et exact que l'on mettra avec profit entre les mains des jeunes gens qui se destinent au commerce et à l'industrie et qui doivent entrer dans les laboratoires industriels.

Nous souhaitons au volume de MM. Cuniasse et Zwilling tout le succès qu'il mérite.

X. R.

Manuel pratique d'analyse des urines et autres sécrétions organiques, par E. LIOTARD, 2^e édition ; 1 volume de 148 pages (Maloine, éditeur, 23, rue de l'École de médecine, Paris). Prix : 2 fr. 50. — La plus grande partie du volume de M. Liotard est consacrée à l'analyse des urines. Il donne, d'abord, la composition moyenne de l'urine et indique la manière dont il figure schématiquement les résultats obtenus. Il indique ensuite, pour les différents éléments de l'urine, les procédés de dosage qui lui ont paru les plus simples et les plus exacts. L'auteur a adopté, pour le dosage de l'azote total, la modification de Denigès au procédé Kjeldahl.

Les rapports urinaires qu'il indique pour apprécier une analyse d'urine et se rendre compte de l'état de la nutrition, sont le *coefficient de déminéralisation* (rapport du résidu minéral au résidu fixe à 100 degrés, qui est normalement de 1/3) ; *rapport azoturique* ou *coefficient d'oxydation* (rapport de l'azote de l'urée à l'azote total, qui est, normalement, de 0,814) ; rapport de l'acide phosphorique à l'urée, qui est, normalement, de 1/9 ; et enfin, rapport de l'urée aux solides urinaires, ou coefficient de Bouchard, qui est, normalement, de 1/2 environ.

M. Liotard étudie ensuite la manière de rechercher ou de doser les principes anormaux des urines (albumine, globuline, albumose, peptones, glucose, bile, urobiline, sang, mucus, pus, graisse, acétone, indican, cholestérine, cystine, xanthine) ; puis il décrit les principaux éléments qu'on rencontre dans les dépôts formés par les urines.

L'auteur donne aussi, dans son volume, un aperçu rapide de l'analyse des sécrétions organiques, de l'essai des calculs urinaires et biliaires, des sérosités, des liquides kystiques, de la lymphe, du chyle, du sang, du pus, de la salive, du lait, des sucs gastrique et pancréatique et de la bile.

En résumé, ce volume pourra être consulté avec fruit par les personnes s'occupant de l'analyse ou de l'essai des urines et des sécrétions organiques.

La Pratique des vins, chimie œnologique, vinification rationnelle, travail des vins et de leurs dérivés,

par ADRIEN BERGET, agrégé de l'Université, conseiller ampélographe de la Société des viticulteurs de France, 1 vol. in-32 de 192 pages, de la Bibliothèque utile, (Félix Alcan, éditeur, Paris). Prix : 0 fr. 60. — Ce petit volume présente, sous une forme claire et concise, les connaissances œnologiques les plus indispensables. Il est divisé en deux parties ; la première, œnologie générale, traite de la constitution des raisins, de la composition et de l'analyse du moût, des ferments et de la fermentation, de la classification, de l'analyse des vins et de leurs fraudes.

La seconde partie, travail des vins, traite des vendanges et de la préparation des vins.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Les vins mutés à l'acide sulfureux en Belgique. —

Le Dr Bergé a présenté à la Chambre de commerce française de Bruxelles un rapport concernant la vente des vins mutés dans ce pays. En voici les points principaux :

Depuis 1894, la réglementation du mutage des vins est à l'ordre du jour en Belgique. Il a même déjà été question, à un moment donné, de proscrire plus ou moins complètement l'emploi de cette pratique.

Comme le mutage, très ancien, est indispensable pour la conservation de certains vins sucrés de provenance française, il importait, sur ce point, d'obtenir du gouvernement belge une tolérance aussi large que possible ; c'est pourquoi la Chambre de commerce française de Bruxelles a chargé le Dr Bergé d'étudier cette question et de tâcher de concilier les exigences de l'hygiène avec les intérêts des producteurs français.

Bien des solutions ont été proposées, mais toutes, après examen, furent repoussées ; la limite de tolérance fut successivement portée de 14 milligrammes par litre à 50 milligrammes, pour être fixée finalement à 200 milligrammes.

Le règlement, qui sera mis en vigueur dans quelques semaines, donne entière satisfaction aux importateurs français.

La dose d'acide sulfureux total, tolérée dans les vins, sera de 200 milligrammes, à condition cependant que la teneur en acide libre n'excède pas 20 milligrammes.

Cette mesure a été inspirée par des travaux récents sur la matière ; un grand nombre d'hygiénistes estiment, en effet, que l'ingestion de l'acide sulfureux combiné n'offre aucun danger pour la santé, tandis qu'ils accusent l'acide sulfureux libre, pris à forte dose, de provoquer divers troubles dans l'organisme.

Se basant sur ces opinions, émises du reste par des savants distingués, le gouvernement belge a pensé qu'il pouvait autoriser la présence dans le vin de doses assez fortes d'acide sulfureux, à condition que la majeure

partie de ce corps ait eu le temps, par un repos de quelques mois, d'entrer en combinaison avec les éléments constitutifs du vin.

Au point de vue des producteurs français, cette réglementation pouvait présenter certains inconvénients, car il n'est pas possible de savoir à quelle date un vin expédié sera débité par la personne à laquelle il a été livré.

Pour donner satisfaction aux producteurs français, le vin entrant en Belgique ne sera vérifié qu'au point de vue de la teneur en acide total (200 milligr.) ; la limite de 20 milligrammes ne leur sera pas appliquée et ne sera exigée que pour les vins débités au détail.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 12 juin au 3 juillet 1899 (1).

- 289.955. — 15 juin 1899. — **Société Farbenfabriken vorm Frieir. Bayer et Co.** — Procédé pour la préparation de dérivés ortho-substitués de l'acide cinnamique.
- 289.994. — 16 juin 1899. — **Côte et Pierron.** — Appareil électrolyseur pour la fabrication de la soude et du chlore.
- 290.043. — 19 juin 1899. — **Société C. F. Boehringer et Söhne.** — Procédé de fabrication de produits de condensation provenant de l'alloxane et des phénols.
- 290.265. — 28 juin 1899. — **Teichmann.** — Nouveau procédé pour produire des cyanures au moyen du gaz de houille.
- 290.326. — 27 juin 1899. — **Hofmann.** — Perfectionnements apportés aux procédés de traitement des solutions de sulfate de cuivre.
- 290.341. — 27 juin 1899. — **Schülze.** — Procédé et appareil pour la régénération de la baryte, de la strontiane et autres substances.
- 290.482. — 3 juillet 1899. — **Société Badische Anilin & Soda Fabrik.** — Préparation de l'acide phényl-glycine-o-carboxylique.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

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.

ON DEMANDE UN CHIMISTE pour diriger une savonnerie, huilerie, à l'étranger. — S'adresser à M. FERDINAND JEAN, 47, rue du faubourg Saint-Denis, à Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Co.

TABLE DES MATIÈRES

De l'année 1899

	Pages		Pages
Acétate (sous-) de plomb ; inconvénients qu'il présente pour la défécation des liquides sucrés, par M. Pellet. 220, 253 et	256	Acide hydrosulfureux ; son dosage, par M. Fradiss.	19
Acétate de soude et d'urane ; son emploi pour le dosage de l'acide phosphorique, par M. Orlow.	66	Acide iodique ; sa recherche dans l'acide nitrique, par M. Jorissen.	131
Acétone ; son dosage au moyen du sulfate de mercure, par M. Denigés.	24	Acide isovalérique ; sa séparation d'avec l'acide acétique, par M. Chapmann.	285
—; son dosage dans les méthylènes par la soude; influence de l'acétate de méthyle sur ce dosage, par M. Cuniasse.	346	Acide lupulique ; son dosage dans le houblon, par M. Lintner.	210
Acétylène (recherche du phosphure d'hydrogène dans l'), par M. Eckelt.	65	Acide nitrique (voyez <i>Acide azotique</i>).	
Acide acétique ; dosage de l'eau par la détermination du point de solidification, par M. Umney.	66	Acide perchlorique ; sa recherche dans les nitrates, par M. Nyssens.	96
—; sa séparation de l'acide isovalérique, par M. Chapmann.	285	Acide peromique ; son dosage, par M. Klobbie.	95
Acide azotique (recherche de l'acide iodique dans l'), par M. Jorissen.	131	Acide phosphorique ; son dosage en présence des éthers phosphoriques acides, par M. Cavalier.	20
Acide borique ; son dosage volumétrique, par M. Gopaux.	51	—; emploi de l'acétate de soude et d'urane pour son titrage, par M. Orlow.	66
—; appareil pour son dosage, par M. Thomas S. Gladding.	277	—; inconvénients de l'emploi de la liqueur citro-magnésienne pour son dosage, par M. le Dr Deroide.	83
—; son dosage, par M. Blast.	388	Acide salicylique ; examen critique de ses méthodes de dosage, par MM. Frésenius et Grunhut.	318
Acide carbonique ; son dosage dans les boissons gazeuses, par M. Gawalowski.	172	—; nouvelle réaction, par M. Van Itallie.	390
—; son dosage dans les eaux ammoniacales, par M. Chevalet.	295	Acide sulfhydrique (voyez <i>Hydrogène sulfuré</i>).	
Acide cyanhydrique ; son dosage par le procédé de Liebig, par M. Lextret.	162	Acide sulfureux ; son dosage dans le vin, le cidre et la bière, par M. Guerin.	386
Acide hydrofluosilicique ; son emploi comme antiseptique des jus tannants, par MM. Bruel.	301	—; les vins mutés à l'acide sulfureux, en Belgique.	413
		Acide sulfurique ; sa recherche dans le vin et le vinaigre, par M. Bimbi.	99
		Acide tartrique ; sa recherche dans le sirop de citron, par M. Borntraeger.	176
		—; réaction colorée pour le caractériser, par M. Wolff.	263

Pages	Pages
Acide urique ; son dosage volumétrique, par M. Mallet.....	82
— ; même sujet, par MM. Blarez et Tourrou.....	200
Acide urochloralique ; sa recherche dans l'urine, par M. Vitali.....	320
Acidimétrie (voyez <i>Alcalimétrie</i>).	
Acier ; dosage du carbone, par MM. Carnot et Goutal.....	73
— ; dosage du soufre, par MM. Carnot et Goutal.....	109
— ; dosage du silicium, par M. Auchy.....	205
— ; dosage volumétrique du carbone, par M. Donach et Ehrenhofer.....	316
— ; dosage volumétrique du soufre, par M. Thill.....	353
Air ; présence de l'iode, par M. A. Gautier.....	163
— ; quantité de chlorures contenus dans l'air de la mer, par M. A. Gautier.....	164
Albumine ; son dosage dans l'urine, par M. Delaunay.....	90
— ; sa recherche dans l'urine au moyen des persulfates, par M. Strzyzowsky.....	140
— ; sa recherche dans l'urine, par M. Alpers.....	177
— ; cause d'erreur dans sa recherche, par M. Denigès.....	233
— ; même sujet, par MM. Derroide et Oul.....	261
— ; son dosage dans l'urine, par M. Denigès.....	269
— ; sa recherche dans l'urine au moyen du sozoiodol, par M. Guérin.....	273
— ; son dosage dans le sérum sanguin, par M. Patein.....	407
Alcalimétrie (nouvel indicateur pour l'), par M. Riegler.....	277
— (le Pérézol, nouvel indicateur pour l'), par M. Duyk.....	372
— ; classification et propriétés des indicateurs, par M. Glaser.....	409
Alcaloïdes ; leur dosage volumétrique au moyen de la liqueur d'iode, par MM. Prescott et Gordin.....	67
— ; emploi de l'acide silicofungistique pour les déceler, par M. Bertrand.....	166
— ; leur dosage dans l'écorce de quinquina, par M. Lenz.....	208
— ; leur dosage acidimétrique, par M. Falières.....	350
Alcaptone ; sa recherche dans l'urine, par M. Denigès.....	312
Alcool éthylique (recherche de l'alcool méthylique dans l'), par M. Trillat.....	42
— ; son dosage dans l'éther, par M. Klar.....	138
— ; sa séparation de la méthyléthylcétone, par M. Duchemin.....	169
— ; même sujet, par MM. A. et P. Buisine.....	198
Alcool méthylique ; sa recherche dans l'alcool éthylique, par M. Trillat.....	42
— ; sa recherche dans les liqueurs, par M. Trillat.....	149
— ; sa recherche dans les spiritueux, par M. Trillat.....	154
— ; réaction colorée pour le caractériser, par M. Jandrier.....	156
— ; sa recherche dans les alcools, par M. Wolf.....	183
Alcools ; recherche du caramel, par MM. Crampton et Simons.....	320
Aldéhyde éthylique ; son dosage volumétrique, par M. Rocques.....	13
Aldéhyde formique ; sa recherche dans les matières alimentaires, par M. Ferdinand Jean.....	41
— ; nouvelle méthode de dosage, par MM. Blank et Finkbeiner.....	176
— ; sa recherche dans le lait condensé, par M. Van Italie.....	247
— ; sa recherche dans le lait, par M. Leys.....	338
— ; sa caractérisation et son dosage par le paradihydrazine-diphényle, par M. Neuberger.....	389
— ; sa recherche dans le lait, par MM. Leonard et Smith.....	389
Algues (présence de l'iode dans les), par M. A. Gautier.....	385
Aluminium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	380
Amidon ; son dosage rapide, par M. Crispo.....	289
Ammoniaque ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	334
Analyse microchimique ; par M. Pozzi-Escot. 303, 334, 375 et.....	397
Analyse qualitative ; analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré, par M. Rawitch.....	25 et 58
— ; même sujet, par M. Vogthorn.....	92
Analyse quantitative ; détermination graphique des résultats d'analyse, par M. de Walque.....	31
Antimoine ; sa séparation d'avec le cuivre, par M. Lucas.....	18

Pages	Pages		
— ; dosage de l'étain dans l'antimoine du commerce, par M. Pattinson.....	133	— ; sa séparation et son dosage, par M. Pattinson.....	95
Antiphyloxériques ; dosage du soufre et du sulfate de cuivre dans les préparations antiphyloxériques, par M. le Dr Scarlata.....	267	— ; son dosage dans la glycérine, par M. Langmuir.....	280
Appareils ; appareil pour la détermination de la densité des corps pulvérulents, par M. Vandevyver.....	2	Asphalte ; dosage du soufre, par M. Hodgson.....	136
— ; appareil à production continue d'hydrogène, par M. Forestier.....	117	— ; son analyse, par M. Pekkham.....	137
— ; appareil gazogène, par M. Rivage.....	193	Azotate (sous-) de bismuth ; dosage du bismuth, par M. Spindler.....	32
— ; appareil pour la détermination du point de fusion des graisses et des cires, par M. Dowzard.....	207	Azotates (recherche des perchlorates dans les), par M. Nyssens.....	96
— ; appareil pour le dosage du bioxyde de manganèse, par M. Nothomb.....	237	— (recherche des iodates dans les), par M. Jorissen.....	131
— ; appareil pour déterminer la composition du gaz ammoniac, de l'acide sulfureux, etc., par M. Georges.....	341	Azote ; son dosage par le procédé de Kjeldahl, par M. Maquenne et Roux.....	145
— ; appareil pour le dosage de l'acide borique, par M. Thomas S. Gladding.....	277	— ; appareil pour mesurer le mercure nécessaire pour son dosage par la méthode de Kjeldahl, par M. Meyer.....	278
— ; appareil pour mesurer la quantité de mercure nécessaire pour le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, par M. Meyer.....	278	— ; appareil pour son dosage, par MM. Jowett et Carr.....	279
— ; appareil pour le dosage de l'azote, par MM. Jowett et Carr.....	279	Azoture de calcium ; sa préparation et ses propriétés, par M. Moissan.....	48
— ; appareil pour la détermination du point de fusion de la paraffine, par M. Richard Kissling.....	281	Bacille d'Eberth ; sa différenciation d'avec le colibacille.....	273
— ; appareil de Bamberger pour l'analyse du carbure de calcium, par M. Glotin.....	310	Baryum ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	376
— ; nouveau dispositif pour brûleurs Bunsen, par M. le Dr Steiger.....	313	Baume de copahu ; recherche du baume de gurjum, par M. Henderson.....	210
— ; nouvel appareil d'extraction, par M. le Dr Traugott Gunter.....	314	Baume de gurjum ; sa recherche dans le baume de copahu, par M. Henderson..	210
— ; appareil pour le dosage volumétrique du carbone dans les fers et aciers, par MM. Donach et Ehrenhofer.	316	Benzaldéhyde ; sa recherche au moyen du phénol, par M. Melzer.....	206
Argent ; son dosage dans les boues d'affinage électrolytique du cuivre, par M. Hollard.	123	Benzidine ; réaction colorée pour la caractériser, par M. Wolff.....	263
— ; son dosage dans les matières en cuivre argenté, par M. J. Girard.....	342	Beurre de cacao ; son analyse et recherche de ses falsifications, par M. Ruffin...	344
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot..	379	Beurre de coco ; sa recherche dans le beurre, par M. Cotton.....	89
Arsenic ; nouvelle réaction, par M. Ducommun.....	94	Beurre ; chimistes-experts pour son analyse.....	36
		— ; recherche de la margarine et du beurre de coco, par M. Cotton.....	89
		— ; recherche des colorants azoïques, par M. Low.....	140
		— ; recherche de la margarine, d'après la nouvelle loi allemande.....	179
		— ; circulaire concernant l'application de la loi pour la répression de ses fraudes...	250
		— ; application de la cryosco-	

Pages	Pages		
pie à leur analyse, par M. Pourel.....	352	— ; Les nouveautés chimiques pour 1899, par Poulenc.....	213
— ; son dosage dans le lait, par M. Léze.....	371	— ; Le beurre et la margarine, par Larbalétrier.....	213
— ; variations de ses constantes sous l'influence de l'alimentation, par M. Ruffin....	383	— ; Cent vingt exercices de chimie pratique, par Gautier et Albahary.....	214
— ; circulaire adressée aux chimistes experts pour l'analyse des beurres.....	394	— ; Table des matières de l'encyclopédie chimique de Frémy, par Chastaing.....	214
Bibliographie ; Trattato di chimica applicata, par Giustianini et Scognamiglio.....	34	— ; Bulletin de la station agronomique du Pas-de-Calais....	215
— ; Atlanti di microscopia applicata alla clinica, igiene, bromatologia, par Giustianini et Scognamiglio.....	34	— ; Méthode officielle belge pour l'analyse des engrais....	215
— ; Dosage des cendres dans les matières grasses, par Delecoënillierel.....	34	— ; Chimie végétale et agricole, par Berthelot.....	248
— ; Les recettes du distillateur, par Fierz.....	34	— ; Les enzymes et leurs applications, par Elfront.....	248
— ; Le contrôle chimique de la distillerie agricole, par Sidersky.....	35	— ; L'éclairage à incandescence, par Truchot.....	249
— ; Action de l'acide sulfurique sur les produits sucrés, par Sidersky.....	35	— ; Physique et chimie viticoles, par Saporta.....	250
— ; Annuaire du bureau des longitudes pour 1899.....	35	— ; Les matières colorantes azoïques, par Jaubert.....	287
— ; Les eaux-de-vie et liqueurs, par X. Rocques.....	35	— ; La pratique du maltage, par Lévy.....	322
— ; Traité de chimie toxicologique, par Ogier.....	70	— ; Dictionnaire des combinaisons du carbone, par Richter	358
— ; L'industrie du goudron de houille, par Jaubert.....	70	— ; Analyses électrolytiques, par Minet.....	358
— ; Précis d'analyse chimique des matières grasses agricoles, par Milliau.....	71	— ; Chemische-technische Untersuchung methoden, par G. Lunge.....	391
— ; sur l'essence de rose, par Duyk.....	71	— ; Les huiles essentielles et leurs principes constituants, par Charabot, Dupont et Pillet.....	391
— ; Revue générale de chimie pure et appliquée.....	71	— ; Essai des huiles essentielles, par Labbé.....	393
— ; Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse, par J. Riban.....	106	— ; Analyse chimique qualitative, par Pozzi-Escot.....	393
— ; Manuel opératoire de chimie organique, par Dupont et Freundler.....	107	— ; Etude sur le pouvoir réducteur de quelques sucres ; nouvelle méthode de dosage de ces composés, par le Dr Chapelle.....	394
— ; Traité complet de la fabrication de l'alcoolet des levures, par Dejonghe.....	141	— ; Traité élémentaire de chimie organique, par Bernthsen	411
— ; Les microorganismes de la fermentation, par Joergensen.....	142	— ; Modes opératoires des essais d'commerce et de l'industrie, par Cuniasse et Zwilling.....	412
— ; Essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau, par Fletcher.....	142	— ; Manuel pratique d'analyse des urines, par Liotard.....	412
— ; Traité élémentaire de chimie organique, par Berthelot et Yungleich.....	211	— ; La pratique des vins, par Bergel.....	413
— ; Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux, par Girard et Cuniasse.....	212	Bicarbonat de soude ; recherche du carbonate neutre, par M. Kubli.....	33
		— ; même sujet, par M. Skubich.....	34
		Bière ; dosage de l'acide sulfurique, par M. Guérin.....	386
		Bilirubine ; sa recherche et son dosage dans l'urine, par M. Jolles.....	285

Pages	Pages
Bioxyde de manganèse ; appareil pour son dosage, par M. Notheromb.....	237
Bismuth : son dosage dans le sous-nitrate, par M. Spindler	32
— ; son dosage volumétrique dans les sels à acides orga- niques.....	32
— ; nouvelle réaction, par M. Pollaci.....	172
Bitume ; son analyse, par M. Peckham.....	137
Bois ; une réaction colorée, par M. Piutti.....	140
Boissons gazeuses ; dosage de l'acide carbonique, par M. Gawalowski.....	172
Boues d'affinage ; leur ana- lyse, par M. Hollard.....	123
Brevets ; liste des brevets chimiques pris en France.. 36, 72, 108, 144, 180, 215, 251, 288, 324, 359, 396	414
Bromates ; réaction différen- tielle des chlorates et des iodates, par M. Vitali.....	173
Brome : sa séparation du chlore et de l'iode dans leurs combinaisons avec l'argent, par M. Baubigny.....	126
— ; sa séparation de l'iode, par MM. Imbert et Compan....	195
— : recherche et séparation des traces de bromes dans les chlorures, par M. Baubigny..	264
— ; sa séparation et son dosage en présence du chlore et de l'iode, par M. Bougault....	265
Bromoforme ; sa recherche et son dosage en toxicolo- gie, par M. Richard.....	167
Bronzes (dosage électrolyti- que du plomb dans les), par M. Hollard.....	12
Brûleurs Bunsen ; nouveau dispositif, par M. le Dr Steiger.	313
Cadmium ; son dosage élec- trolytique, par M. Rimbach.	95
— : sa caractérisation microchi- mique, par M. Pozzi-Escot..	378
Caféine ; réaction très sensi- ble, par M. Archetti.....	285
Calcium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi- Escot.....	375
Camphre ; son dosage dans l'huile camphrée, par MM. Léonard et Smith.....	178
Cantharidine ; son dosage, par M. Gehe.....	286
Caramel ; sa recherche dans les vinaigres et les alcools, par MM. Crampton et Simons	320
Carbonate de chaux ; diffé- renciation du carbonate de chaux précipité de la craie lavée, par M. Carles.....	87
Carbonate de lithine ; son essai, par M. Kebler.....	96
Carbonate de soude ; sa re- cherche dans le bicarbonate, par M. Kubli.....	33
— ; même sujet, par M. Skubich.	34
Carbone ; son dosage dans les produits sidérurgiques, par MM. Carnot et Goutal..	73
— ; son dosage volumétrique, par MM. Imbert et Compan.	195
— ; son dosage volumétrique dans les fers et aciers, par MM. Donach et Ehrenhofer.	316
Carbure de calcium ; appa- reils de Bamberger pour son analyse, par M. Glogin.....	310
Centrifugation ; son utilité pour recueillir certains pré- cipités, par M. Meillere.....	372
Cérium ; son dosage volumé- trique, par M. Job.....	87
— ; emploi de ses sels comme oxydants en analyse volumé- trique, par M. Job.....	87
Céruse ; dosage de l'eau dans la céruse broyée à l'huile, par M. Forestier.....	114
— étude sur la composition des céruses, par M. Lenoble....	118
Césium ; sa séparation d'avec le rubidium, par M. Lemoine.	170
Champignons ; présence de l'iode, par M. A. Gautier..	385
Charbons ; détermination de leur pouvoir calorifique, par M. de Paepe.....	97
Chicorée ; son analyse, par M. Wolff.....	157 et 187
Chlorates ; réactions différen- tielles des bromates et des iodates, par M. Vitali.....	173
Chlore ; sa séparation de l'iode et du brome dans leurs combinaisons avec l'argent, par M. Baubigny.....	126
— sa séparation et son dosage en présence du brome et de l'iode, par M. Bougault....	265
Chlorhydrate de métaphé- nylène-diamine ; réaction colorée pour le différencier du chlorhydrate de paraphé- nylène-diamine, par M. Cu- niasse.....	156
Chlorhydrate de paraphé- nylène-diamine ; réaction colorée pour le différencier du chlorhydrate de métaphé- nylène-diamine, par M. Cu- niasse.....	156
Chlorures ; quantité contenue dans l'air de la mer, par M. A. Gautier.....	164

Pages	Pages
Chrome ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	397
Cidre : dosage de l'acide sulfurique, par M. Guérin.....	386
Cires ; leur essai au réfractomètre, par M. Werder.....	139
— ; constantes fournies par quelques cires étrangères, par M. Dietze.....	139
— ; détermination de leur point de fusion, par M. Dowzard..	207
Cobalt ; réaction caractéristique, par M. Papasogli.....	97
— ; sa recherche, par M. Rusting.....	241
— ; même sujet, par M. Wefers Betting.....	241
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.	397
Cocaïne ; son essai, par M. Schœffer.....	286
Colles ; leur analyse, par M. Ruffin.....	401
Coli-bacille : sa différenciation d'avec le bacille d'Eberth...	273
Coniine ; sa recherche, par M. Melzer.....	206
Conservateur pour viandes ; par M. Chapman.....	68
Coton ; sa recherche dans les tissus, par M. Jandrier.....	337
Coumarine ; sa séparation et son dosage en présence de la vanilline, par MM. Hess et Prescott.....	284
Craie lavée ; sa différenciation d'avec le carbonate de chaux précipité, par M. Carles	87
Crème ; dosage de ses diverses matières azotées, par M. Ladd.....	104
Cryoscopie ; son application à l'analyse des beurres et des margarines, par M. Pourel..	352
Cuir ; réunion de l'Association des chimistes s'occupant des cuirs et peaux... 287 et	359
— ; leur analyse, par MM. Palmer et Willenz.....	297
Cuivre ; dosage électrolytique du plomb dans le cuivre commercial et les alliages de cuivre, par M. Hollard.....	12
— ; son dosage colorimétrique, par M. Lucas.....	17
— ; sa séparation d'avec l'antimoine, par M. Lucas.....	18
— ; sa recherche au moyen de la formaldoxime, par M. Bach.....	88
— ; son dosage dans les boues d'affinage électrolytique, par M. Hollard.....	123
— ; son dosage dans les vins,	
les lies et les marcs, par MM. Leo Vignon et Barillot.....	165
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot...	378
— ; son dosage à l'état de sulfure, par M. J. Girard.....	382
Densités ; détermination de la densité des corps pulvérulents, par M. Vandevyver.	2
— ; même sujet, par M. Lenoble.....	44
Didyme ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	380
Eau ; son dosage dans les couleurs broyées à l'huile, par M. Forestier.....	114
— ; son analyse au point de vue de l'épuration chimique, par MM. Leo Vignon et Meunier.....	196
Eau de cannelle : dosage de l'essence, par M. Duyk.....	223
Eau de mer : état et proportion de l'iode qu'elle renferme, par M. A. Gautier 230 et	306
Eau oxygénée ; réaction très sensible, par M. Barralet...	173
— son titrage, par M. le Dr De-roidre.....	292
— ; même sujet, par M. Lambotte.....	313
— ; même sujet, par M. Cornimbeau.....	381
— ; même sujet, par M. Demichel.....	404
Eaux ammoniacales ; dosage de l'acide carbonique, par M. Chevalet.....	295
Eaux minérales ; absence du fluor dans les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré-les-Bains, par M. Paru-entier.....	235
— présence du fluor dans certaines eaux minérales, par M. Lepierre.....	235
— ; présence de l'iode dans les eaux de Royat, par M. Duboin.....	266
— (recherche préliminaire des métaux dans les), par M. Garrigou.....	266
Engrais ; méthodes d'analyses adoptées par les laboratoires belges et hollandais.....	102
Essence d'aspic ; son essai, par M. Schimmel.....	105
Essence de cannelle ; son dosage dans l'eau de cannelle, par M. Duyk.....	223
Essences ; leur solubilité dans le salicylate de soude, par M. Duyk.....	354
Etain ; dosage électrolytique du plomb dans les alliages	

Pages	Pages		
d'étain et dans l'étain commercial, par M. Hollard....	11	soufre et des alcalis, par M. le Dr Barthe.....	50
— ; nouvelle réaction, par M. Ducommun.....	94	Fonte ; dosage du carbone, par MM. Carnot et Goutal...	73
— ; son dosage électrolytique dans les minerais, par MM. Campbell et Champion.....	132	— ; dosage du soufre, par MM. Carnot et Goutal.....	109
— ; son dosage dans l'antimoine du commerce, par M. Pattinson.....	133	— ; même sujet, par M. Thill....	353
— son dosage, par MM. Frænkel et Fasal.....	170	Formol (voyez <i>Aldéhyde formique</i>).	
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.	398	Formaldoxime ; son emploi comme réactif du cuivre, par M. Bach.....	88
Ether ; dosage de l'alcool, par M. Klar.....	138	Fourrages : méthodes d'analyse adoptées par les laboratoires belges et hollandais.....	102
Ethers phosphoriques acides ; leur dosage en présence de l'acide phosphorique, par M. Cavalier.....	20	Gaz ; appareil pour déterminer la composition de certains produits gazeux (gaz ammoniac, acide sulfureux, etc.) par M. Georges.....	241
Eucalyptol ; son dosage, par M. Kehler.....	138	Gélatine ; sa recherche dans le sirop de citron, par M. Borntraeger.....	176
Extrait de viande ; dosage du glycogène, par M. Lebbin.	68	— ; son dosage, par M. Ruffin.	401
Farines ; réactions diverses permettant de différencier les farines alimentaires, par M. Van Baselaer.....	54	Globuline ; son dosage dans le sérum sanguin, par M. Patein.....	408
— ; recherche de la sciure (fleutage) de bois, par M. Le Roy.....	221	Glucinium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	377
— ; sur un marron de farine, par M. Raby.....	224	Glucose ; son dosage par M. Maquenne.....	22
— ; examen microscopique, par M. Vinassa.....	390	— ; nature du glucose de l'urine des diabétiques, par M. Le Goff.....	23
Fécule ; son dosage dans les levures, par M. Crispo.....	290	— ; même sujet, par MM. Patein et Dufau.....	91
Fer ; son dosage volumétrique en solution chlorhydrique, par M. Willenz.....	37	— ; son dosage volumétrique, par M. Garnier.....	201
— ; sa séparation d'avec le zirconium, par M. Merritt Matthews.....	129	Glycérine ; dosage de la glycérine distillable dans les produits bruts et les lessives, par M. Carles.....	22
— ; son dosage à ses différents états dans les minerais.....	143	— ; son influence sur le dosage de l'extrait du vin, par M. Laborde.....	52
— ; son dosage volumétrique en solution chlorhydrique, par M. Pellet.....	181	— ; son dosage dans les liquides fermentés, par M. Laborde.....	76 et 140
— ; dosage volumétrique du carbone, par MM. Donath et Ehrenhofer.....	316	— (dosage de l'arsenic dans la, par M. Langmuir.....	280
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.	397	— ; variations de sa proportion dans les liquides fermentés, par M. Laborde.....	331
Ferro-tungstène ; son analyse, par M. Mac-Kenna.....	64	Glycogène ; son dosage dans les extraits de viande, par M. Lebbin.....	68
Fibres végétales ; leur caractérisation, par M. Jandrier..	337	Graisses ; détermination de leur point de fusion, par M. Dowzard.....	207
Fluor ; son absence dans les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré-les-Bains, par M. Parmentier.....	235	— ; même sujet, par M. F. Jean.	331
— ; sa présence dans certaines eaux minérales ; par M. Lépierre.....	235	Hongroyage de peaux (voyez <i>Peaux</i>).	
Foie de soufre ; dosage du		Houblon ; dosage de l'acide lupulique, par M. Lintner...	210

Pages	Pages
Houilles ; dosage du soufre, par MM. Antony et Lucchesi.	276
Huile d'arachide ; sa recherche et son dosage dans les huiles comestibles, par M. Bellier	4
— ; son dosage dans l'huile d'olive, par M. Vierth	176
Huile camphrée : dosage du camphre, par MM. Léonard et Smith	178
Huile de coton ; sa recherche dans l'huile d'olive, par M. Charabot	387
Huile de lin ; proportion de matière insaponifiable contenue dans l'huile de lin crue et cuite, par M. Rowland Williams	69
Huile d'olive ; recherche et dosage de l'huile d'arachide, par M. Vierth	176
— ; recherche de l'huile de sésame, par M. Bellier	217
— ; recherche de l'huile de coton, par M. Charabot	387
Huile de sésame ; nouvelles réactions colorées pour la caractériser, par M. Bellier	217
— ; sa recherche dans les huiles vieilles, par M. Soltzien	357
Huiles d'acétone ; leur essai et leur composition, par MM. A. et P. Buisine	168
— ; leur extraction de l'alcool éthylique, par M. Duchemin	469
Huiles phosphorées ; dosage du phosphore, par M. Louise	349
Hydrogène phosphoré ; son dosage dans les mélanges gazeux, par M. Riban	268
Hydrogène sulfuré ; analyse qualitative des métaux sans son emploi, par M. Rawitch	25 et 58
Hypophosphite de soude ; son emploi dans le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl, par MM. Maquenne et Roux	145
Hyposulfites ; leur recherche en présence des sulfites, sulfates et sulfures, par MM. Browning et Howe	133
Indicateurs pour alcalimétrie ; leur classification et leurs propriétés, par M. Glaser	409
Indice d'iode ; sa détermination au moyen du chlorure d'iode, par M. Wyss	98
Iodates ; leur recherche dans les nitrates, par M. Jorissen	131
— ; réaction différentielle d'avec les chlorates et les bromates, par M. Vitali	173
Iode ; sa séparation d'avec le	
chlore et le brome dans leurs combinaisons avec l'argent, par M. Baubigny	126
— ; sa présence dans l'air, par M. A. Gautier	163
— ; sa séparation d'avec le brome, par MM. Imbert et Compan	195
— ; sa présence dans l'eau de mer, par M. A. Gautier	230 et 306
— ; sa recherche et son dosage colorimétrique dans les matières organiques, par M. Bourcet	236
— ; sa séparation et son dosage en présence du chlore et du brome, par M. Bougault	265
— ; sa présence dans les eaux minérales de Royat, par M. Duboin	266
— sa présence dans les algues et les champignons, par M. A. Gautier	385
Iridium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot	399
Jaunes de chrome ; leur analyse, par M. Willenz	134
Jus tannants ; emploi de l'acide hydrofluosilicique pour les rendre antiseptiques, par MM. Bruel	301
Lait ; absence de l'alcool dans le lait des vaches nourries avec des drèches de distillerie, par M. Pétermann	185
— ; recherche du mouillage, par M. Woodmann	321
— ; recherche de l'aldéhyde formique, par M. Leys	338
— ; différenciation du lait de vache et du lait de femme, par M. Umikoff	358
— ; dosage du beurre, par M. Lézé	371
— ; recherche de l'aldéhyde formique, par MM. Léonard et Smith	389
Lait de femme ; sa différenciation d'avec le lait de vache, par M. Umikoff	358
Lait condensé ; recherche de l'aldéhyde formique, par M. Van Italic	247
Laitons (dosage électrolytique du plomb dans les), par M. Hollard	12
Lanthane ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot	380
Lécithine ; sa recherche en présence de la graisse et de la cholestérine, par M. Orlow	176
Levure ; sa falsification par la fécule, par M. Lam	247

Pages	Pages		
—; dosage de la fécule ; par M. Crispo.....	290	—; même sujet, par MM. A. et P. Buisine.....	198
Liège ; recherche de la vanilline.....	475	Molybdène ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	400
Lies ; dosage du cuivre et du mercure, par MM. Léo Vignon et Barillot.....	465	Morphine ; son dosage dans l'opium, par MM. Prescott et Gordin.....	400
Limonade gazeuse ; recherche de la saccharine, par M. Blarez.....	274	Nickel ; réaction caractéristique, par M. Papisogli.....	97
—; recherche de la saccharine et de la saponine, par M. Frehse.....	311	—; son dosage colorimétrique, par M. Lucas.....	194
Liqueurs (recherche de l'alcool méthylique dans les), par M. Trillat.....	149	—; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	397
—; (formation des acétals dans les), par M. Trillat.....	149	Nicotine ; son dosage dans le tabac, par M. Keller.....	101
Lithine ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	334	—; sa recherche, par M. Melzer.....	206
Lubrifiants ; formules de lubrifiants pour robinets de barettes, par M. Philipps.....	165	Nitrates (voyez <i>Azotates</i>).	
Manganèse ; son dosage à l'état de sulfure, par M. Murmann.....	203	Nucléoalbumine ; sa recherche dans l'urine, par MM. Garnier et Michel.....	406
—; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	398	Opium ; dosage de la morphine, par MM. Prescott et Gordin.....	400
Mannose ; son dosage en présence d'autres sucres, par MM. Bouquelot et Flérissey.....	387	Or ; son dosage dans les boues d'affinage électrolytique du cuivre, par M. Hollar.....	123
Mars ; dosage du cuivre et du mercure, par MM. Léo Vignon et Barillot.....	165	—; sa recherche dans les minerais, par M. le Dr Obly.....	238
Margarine ; sa recherche dans le beurre, par M. Cotton.....	89	—; son dosage, par M. Vanino.....	274
—; sa recherche dans le beurre d'après la nouvelle loi allemande.....	179	—; essai des tellurures d'or, par M. Fulton.....	274
—; application de la cryoscopie à sa recherche, par M. Pourel.....	352	—; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	401
Matières protéiques ; séparation des matières protéiques et des corps amidés, par M. Mallet.....	243	Oxyde de carbone ; son dosage, par MM. Schlagdenhauff n et Pagel.....	85
Mattes ; dosage du soufre, par M. Truchot.....	374	Oxygène ; composition de l'oxygène obtenu par électrolyse, par M. Sigalas.....	49
Mélasse ; sa décoloration au moyen du permanganate de potasse pour l'analyse optique, par M. Buisson.....	21	Pain ; sa falsification par l'alun, par M. Lam.....	247
— (dosage des matières organiques dans la), par M. Sidersky.....	46	Palladium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	400
Mercure ; son dosage dans les vins, les lies et les mars, par MM. Léo Vignon et Barillot.....	465	Papier de tournesol sensible, par M. Wobbe.....	281
—; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	379	Paraffine ; appareil pour déterminer son point de fusion, par M. Richard Kissling.....	281
Méthyléthylacétone ; sa séparation d'avec l'alcool éthylique, par M. Duchemin.....	469	Pâte à papier ; réaction colorée pour caractériser le bois, par M. Piutti.....	440
		Pâtes phosphorées ; dosage du phosphore, par M. Lester Reed.....	204
		Peaux ; analyse rapide des bains d'alun et de sel pour le hongroyage des peaux, par M. F. Jean.....	259
		Perchlorates (voyez <i>aci le perchlorique</i>).	
		Pérezol ; nouvel indicateur pour l'alcalimétrie, par M. Duyk.....	372

Pages	Page
Permanganate de potasse ; son emploi pour décolorer les produits colorés de sucrerie, pour l'analyse optique, par M. Buisson.....	21
Persulfates ; leur emploi pour rechercher l'albumine dans l'urine, par M. Strzyzowsky.....	140
Phénol ; sa recherche au moyen de la benzaldéhyde, par M. Melzer.....	206
— ; son dosage dans l'urine, par M. Neuberg.....	356
Phosphore ; son dosage dans les pâtes phosphorées, par M. Lester Reed.....	204
— ; son dosage dans les huiles phosphorées, par M. Louÿse.....	349
Phosphure d'hydrogène ; sa recherche dans l'acétylène, par M. Eckelt.....	65
Picrotoxine ; sa recherche, par M. Melzer.....	247
Platine ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	309
Plomb ; sa séparation et son dosage par voie électrolytique dans ses principaux alliages, par M. Hollard.....	9
— ; son emploi pour le vernissage des poteries, par MM. Thorpe et Oliver.....	310
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot...	398
Poids atomiques adoptés par la Société chimique allemande	202
Point de fusion ; appareil pour sa détermination, par M. Dowzard.....	207
— ; même sujet, par M. F. Jean.....	331
Potasse ; son dosage, par M. Wightmann Bell.....	239
— ; même sujet, par M. Weber.....	240
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot ..	335
— ; son dosage à l'état de chloroplatinate, par M. Bolm.....	354
— ; son dosage dans les roches, par M. Bonjean.....	405
Poteries ; emploi du plomb pour leur vernissage, par MM. Thorpe et Oliver.....	310
Procédé Kjeldahl (emploi de Phosphite de soude dans le), par MM. Maquenne et Roux.....	145
— ; appareil pour mesurer le mercure employé, par M. Meyer.....	278
Quinquina ; dosage des alcaloïdes, par M. Lenz.....	208
Radical benzoyle ; sa caractérisation au moyen de l'acide sulfurique formolé, par M. Denigès.....	199
Rayons X ; leur emploi en analyse chimique, par M. Le Roy.....	184
Rhodium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	399
Rubidium ; sa séparation d'avec le césium, par M. Lemoine.....	170
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	336
Ruthélium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	400
Saccharimétrie ; adoption du poids normal de 16 gr. 29, par M. Lindet.....	347
Saccharine ; sa recherche dans la limonade gazeuse, par Blarez.....	271
— ; même sujet, par M. Frelise.....	311
Saccharose ; sa recherche dans les vins et les liqueurs, par M. Papisogli.....	99
Safran ; son emploi pour la coloration des viandes, par M. Kellermann.....	140
— ; dosage de sa matière colorante, par E. Dowzard.....	210
Saponine ; sa recherche dans la limonade, par M. Frelise.....	341
Saucisson ; recherche de la viande de cheval, par M. Bastien.....	54 et 89
— ; même sujet, par M. F. Jean.....	81
Scammonée ; sa falsification au moyen de galène et d'amidon, par M. Baucher.....	186
Sciure de bois ; sa recherche dans les farines, par M. Le Roy.....	221
Sels cériques ; leur emploi comme oxydants en analyse volumétrique, par M. Job.....	87
Sels en solutions non aqueuses ; leurs réactions, par M. Naumaun.....	317
Sérine ; son dosage dans le sérum sanguin, par M. Patein.....	408
Sérum sanguin ; dosage des matières albuminoïdes, par M. Patein.....	407
Silicium ; son dosage dans l'açer, par M. Auchy.....	205
Sirop de citron ; recherche de la gélatine et de l'acide tartrique, par M. Borntraeger.....	176
Solutions non aqueuses de	

Pages	Pages		
quelques sels ; leurs réactions, par M. Naumaun.....	347	res et hyposulfites, par MM. Browning et Howe.....	133
Soude ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	334	Sulfites ; leur recherche en présence des sulfates, sulfures et hyposulfites, par MM. Browning et Howe.....	133
— ; son dosage dans les roches, par M. Bonjean.....	405	Sulfocarbonate d'ammoniaque ; son emploi en analyse qualitative, par M. Vogtherr.....	92
Soufre ; son dosage dans le foie de soufre, par M. le Dr Barthe.....	50	Sulfure de carbone ; sa recherche, par M. Melzer.....	205
— ; son dosage dans les produits sidérurgiques, par MM. Carnot et Goutal.....	109	Sulfures ; leur recherche en présence des sulfites, sulfates et hyposulfites, par MM. Browning et Howe.....	133
— ; son dosage dans l'asphalte, par M. Hodgson.....	130	Superphosphates d'os ; recherche de leurs falsifications, par M. H. Lasne. 325 et	361
— ; son dosage dans les préparations antiphyloxériques, par M. le Dr Scarlata.....	267	Tabac ; dosage de la nicotine, par M. Keller.....	401
— ; son dosage dans les houilles, par MM. Antony et Lucchesi.....	276	Tannin ; ses propriétés optiques, par M. Walden.....	69
— ; son dosage volumétrique dans la fonte et l'acier, par M. Thill.....	353	Tellurures d'or ; leur essai, par M. Fulton.....	274
— ; son dosage dans les mattes, speiss, etc., par M. Truchot.....	374	Thallium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	336
Sozoïodol ; son emploi comme réactif des matières albuminoïdes de l'urine, par M. Guérin.....	273	Titane ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	399
Spiritueux (recherche de l'alcool méthylique dans les), par M. Trillat.....	154	Tolidine ; réaction colorée pour la caractériser, par M. Wolf.....	263
Sucres ; leur décoloration au moyen du permanganate de potasse pour l'analyse optique, par M. Buisson.....	21	Tournesol ; préparation d'un papier de tournesol sensible, par M. Wobbe.....	281
— (dosage des matières organiques dans les), par M. Sidersky.....	46	Triméthylène ; sa préparation à l'état pur, par M. Gustavson.....	128
— ; dosage électrolytique, par M. Formanek.....	69	Tungstène ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	400
— ; recherche du saccharose dans les vins et liqueurs, par M. Papasogli.....	99	Uranium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	400
— ; son dosage dans l'urine, par M. Alpers.....	177	Urée ; son dosage, par M. Moreigne.....	55
— ; inconvenients que présente l'emploi du sous-acétate de plomb pour la défécation des liquides sucrés, par M. Pellet.....	220	Urine ; caractérisation du sucre de l'urine des diabétiques, par M. Le Goff.....	23
— ; leur dosage dans les vins et les moûts, par M. Pellet.....	253	— ; dosage de l'urée, par M. Moreigne.....	55
— ; son dosage dans l'urine, par M. Pellet.....	256	— ; dosage de l'acide urique, par M. Mallet.....	82
— ; poids normal à employer pour la saccharimétrie, par M. Lindet.....	347	— ; dosage de l'albumine, par M. Delaunay.....	90
Sulfate de cuivre ; son dosage dans les préparations antiphyloxériques, par M. le Dr Scarlata.....	267	— ; nature du sucre diabétique par MM. Patein et Dufau.....	91
Sulfates ; leur recherche en présence des sulfites, sulfu-		— ; recherche de l'albumine au moyen des persulfates, par M. Strzyzowsky.....	140
		— ; recherche de l'albumine et dosage du sucre, par M. Alpers.....	177
		— ; dosage volumétrique de	

Pages	Pages
l'acide urique, par MM. Blarez et Tourrou.....	200
— ; cause d'erreur dans la recherche de l'albumine, par M. Denigès.....	233
— ; dosage du sucre, par M. Pellet.....	256
— ; cause d'erreur dans la recherche de l'albumine, par MM. Deroide et Oui.....	261
— ; dosage des albuminoïdes, par M. Denigès.....	259
— ; recherche de l'albumine au moyen du soziodol, par M. Guérin.....	273
— ; recherche et dosage des éléments de la bile dans l'urine, par M. Jolles.....	285
— ; recherche de l'alcaptone, par M. Denigès.....	312
— ; recherche de l'acide urochloralique, par M. Vitali....	320
— ; dosage du phénol, par M. Neuberg.....	356
— ; recherche des matières colorantes de la bile, par M. Lebovici.....	356
— ; recherche de la nucléalbumine, par MM. Garnier et Michel.....	406
Vanadium ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	400
Vanilline ; ses propriétés et son dosage, par M. Welmans.....	174
— ; sa recherche dans le liège.....	173
— ; sa séparation et son dosage en présence de la coumarine, par MM. Hess et Prescott.....	284
— ; son emploi comme réactif.....	388
Vaseline ; son essai, par M. Wobbe.....	102
Viande de cheval ; sa recherche dans le saucisson, par M. Bastien.....	89
— ; même sujet, par M. F. Jean.....	81
Viandes ; nouveau conservateur, par M. Chapmann.....	68
— ; leur coloration par le safran, par M. Kellermann.....	140
Vin ; influence de la glycérine sur le dosage de son extrait sec, par M. Laborde.....	52
— ; dosage de la glycérine, par M. Laborde.....	76 et 110
— ; recherche du saccharose, par M. Papasogli.....	99
— ; recherche de l'acide sulfurique, par M. Bimbi.....	99
— ; dosage du cuivre et du mercure, par MM. Leo Vignon et Barillot.....	163
— ; dosage du sucre, par M. Pellet.....	253
— ; anomalie des vins contenant en même temps du tannin et un sel de protoxyde de fer, par M. Bellier.....	257
— ; dosage de l'acide sulfureux, par M. Guérin.....	386
— ; réglementation belge des vins mutés à l'acide sulfureux.....	413
Vinaigre ; recherche de l'acide sulfurique, par M. Bimbi.....	99
— ; recherche du caramel, par MM. Crapton et Simons....	320
Zinc ; dosage du plomb dans le zinc commercial, par M. Hollard.....	11
— ; son dosage dans la poudre de zinc, par M. Horsin-Déon.....	49
— ; son dosage à l'état de sulfure, par M. Murmann.....	203
— ; son dosage électrolytique, par M. Pètermann.....	275
— ; son dosage volumétrique, par M. Pouget.....	309
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot.....	378
Zirconium ; sa séparation d'avec le fer, par Meritt Matthews.....	129
— ; sa caractérisation microchimique, par M. Pozzi-Escot....	401

TABLE DES AUTEURS

	Pages		Pages
ALPERS. Recherche de l'albumine et dosage du sucre dans l'urine.....	177	RIMBI. Recherche de l'acide sulfurique dans le vin et le vinaigre.....	99
ANTONY et LUCCHESI. Dosage du soufre dans les bouilles....	276	BLANK et FINKENBEINER. Dosage de la formaldéhyde.....	176
ANTONY et NICCOLI. Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	59	BLAREZ. Recherche de la saccharine dans la limonade gazeuse.....	271
ARCHETTI. Réaction très sensible de la caféine.....	286	BLAREZ et TOURROU. Dosage volumétrique de l'acide urique.	200
AUCHY. Dosage du silicium dans l'acier.....	203	BLAST. Dosage de l'acide borique.....	388
BACH. La formaldoxime comme réactif du cuivre.....	88	BOLM. Dosage de la potasse... 354	354
BARILLOT et LEO VIGNON. Dosage du cuivre et du mercure dans les vins, les lies et les marcs.....	165	BONJEAN. Dosage de la potasse et de la soude dans les roches.....	405
BARRALET. Réaction de l'eau oxygénée.....	173	BORNTRAEGER. Recherche de la gélatine et de l'acide tartrique dans le sirop de citron..	176
BARTHE. Dosage du soufre et des alcalis dans le foie de soufre.....	50	BOUGAULT. Dosage et séparation du chlore, du brome et de l'iode.....	265
BASTIEN. Recherche de la viande de cheval dans le saucisson.....	54 et 89	BOURCET. Recherche et dosage colorimétrique de petites quantités d'iode dans les matières organiques.....	236
BAUBIGNY. Séparation et dosage du chlore, du brome et de l'iode en combinaison avec l'argent.....	126	BOURQUELOT et HERISSEY. Dosage du mannose.....	387
— Recherche et séparation de traces de brome dans les chlorures.....	264	BROWNING et HOWE. Analyse d'un mélange de sulfites, sulfates, sulfures et hyposulfites.	133
BAUCHER. Falsification de la scammonée au moyen de gאלène et d'amidon.....	186	BRUEL (fils). Emploi de l'acide hydrofluosilicique comme antiseptique des jus tannants..	304
BELLIER. Recherche et dosage de l'huile d'arachide dans les huiles comestibles.....	4	BUISINE (A. et P.). Essai et composition des huiles d'acétone.....	168
— Nouvelles réactions colorées de l'huile de sesame... 217	217	— ; Séparation de la méthyléthylacétone d'avec l'alcool éthylique.....	198
— Sur des vins anormaux contenant en même temps du tannin et un sel de protoxyde de fer.....	257	BUISSON. Emploi du permanganate de potasse pour la décoloration des produits très colorés de sucrerie pour l'analyse optique.....	21
BERTRAND. Acide silicotungstique, réactif des alcaloïdes... 166	166	CAMPFELL et CHAMPION. Dosage électrolytique de l'étain dans ses minerais.....	132
BICHOFF. Analyse qualitative systématique pour la recherche des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	29	CARLES. Dosage de la glycérine distillable dans les produits bruts et les lessives... 22	22
		— Différenciation du carbonate	

	Pages	Pages	
de chaux précipité d'avec la craie lavée.....	87	magnésienne pour le dosage de l'acide phosphorique....	83
CARNOT et GOUTAL. Dosage du carbone dans les produits sidérurgiques.....	73	— Titrage de l'eau oxygénée..	292
— Dosage du soufre dans les produits sidérurgiques.....	109	DEROIDE et OUL. Cause d'erreur dans l'analyse des urines albumineuses.....	261
CARR et JOWETT. Appareil pour le dosage de l'azote.....	279	DIETZE. Constantes de quelques cires étrangères.....	139
CAVALIER. Analyse volumétrique d'un mélange d'éthers phosphoriques acides et d'acide phosphorique.....	20	DONACH et EIRENHOFER. Dosage volumétrique du carbone dans les fers et aciers.....	316
CHAMPION et CAMPBELL. Dosage électrolytique de l'étain dans ses minerais.....	132	DOWZARD. Détermination du point de fusion des graisses et des cires.....	207
CHAPMANN. Nouveau conservateur pour viandes.....	68	— Dosage de la matière colorante du safran.....	210
— Séparation de l'acide acétique et de l'acide isovalérique.....	285	DUCHEMIN. Séparation de la méthyléthylectone d'avec l'alcool éthylique.....	169
CHARABOT. Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive.	387	DUBOIN. Présence de l'iode dans les eaux minérales de Royat.	266
CHEVALET. Dosage de l'acide carbonique dans les eaux ammoniacales.....	295	DUCCOMMUN. Nouvelle réaction de l'arsenic et de l'étain....	94
COMPAN et LMBERT. Séparation du brome et de l'iode.....	195	DEFAU et PATEIN. Nature du sucre diabétique.....	91
— Dosage volumétrique du carbone.....	195	DUYK. Dosage de l'essence dans l'eau de cannelle.....	223
COPAUX. Dosage volumétrique de l'acide borique.....	51	— Solubilité des essences dans le salicylate de soude.....	354
CORMIMBOUF. Titrage de l'eau oxygénée.....	381	— Le Pérosol, nouvel indicateur pour l'alcalimétrie.....	372
COTTON. Recherche de la margarine et du beurre de coco dans le beurre.....	89	ECKELT. Recherche du phosphore d'hydrogène dans l'acétylène.....	65
CRAMPTON et SIMONS. Recherche du caramel dans les vinaigres et les alcools.....	320	EIRENHOFER et DONACH. Dosage volumétrique du carbone dans les fers et aciers.....	316
CRISPO. Dosage de l'amidon....	289	EYSTER. Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	59
— Dosage de la fécule dans les levures.....	290	FALIERES. Dosage acidimétrique des alcaloïdes.....	350
CUNIASSE. Réaction colorée pour différencier le chlorhydrate de métaphénylène-diamine du chlorhydrate de paraphénylène-diamine.....	156	FASAL et FRENKEL. Dosage de l'étain.....	170
— Action de la soude sur l'acétate de méthyle et l'acétone.	346	FINKENBEINER et BLANK. Dosage de la formaldéhyde.....	176
DELAUNAY. Dosage de l'albumine dans l'urine.....	90	FORESTIER. Dosage de l'eau dans les couleurs broyées à l'huile.	114
DENIGES. Dosage de l'acétone au moyen du sulfate de mercure.....	24	FORMANCK. Dosage électrolytique du sucre.....	69
— Réaction colorée du radical benzoylé.....	199	FRADISS. Dosage de l'acide hydrosulfureux.....	19
— Cause d'erreur dans la recherche des albuminoïdes urinaires.....	233	FREHSE. Recherche de la saccharine et de la saponine dans la limonade.....	311
— Dosage des albuminoïdes dans l'urine.....	269	FRESENIUS et GRUNHUT. Dosage de l'acide salicylique.....	318
— Recherche de l'alcaptone dans l'urine.....	312	FRENKEL et FASAL. Dosage de l'étain.....	170
DEROIDE. Inconvénients de l'emploi de la liqueur citro-		FRÖHDE. Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	59
		FULTON. Essais des tellures d'or.....	274
		GARNIER. Dosage volumétrique du glucose.....	201

Pages	Pages
GARNIER et MICHEL. Recherche de la nucleoalbumine dans l'urine.....	406
GARRIGOU. Recherches préliminaires des métaux dans les eaux minérales.....	266
GAUTIER (A.). Présence de l'iode dans l'air.....	163
— Quantité de chlorures contenus dans l'air de la mer....	164
— L'iode dans l'eau de mer. 230 et	306
— L'iode dans les algues et les champignons.....	385
GAWALOWSKI. Dosage de l'acide carbonique dans les boissons gazeuses.....	172
GEHE. Dosage de la cantharidine.....	286
GEORGE. Appareil pour déterminer la composition de divers gaz.....	241
GIRARD (J.). Dosage de l'argent dans le cuivre argenté.....	342
— Dosage du cuivre.....	382
GLASER. Indicateurs alcalimétriques.....	409
GLOTIN. Appareil de Bamberger pour l'analyse du carbure de calcium.....	310
GORDIN et PRESCOTT. Dosage volumétrique des alcaloïdes par l'iode.....	67
— Dosage de la morphine dans l'opium.....	100
GOUTAL et GARNOT. Dosage du carbone dans les produits sidérurgiques.....	73
— Dosage du soufre dans les produits sidérurgiques.....	109
GRUNHUT et PRÄSENIS. Dosage de l'acide salicylique.....	318
GRÉVIN. Emploi du sozoiodol comme réactif des matières albuminoïdes de l'urine.....	273
— Dosage de l'acide sulfureux dans le vin, le cidre et la bière.....	386
GUSTAVSON. Préparation du triméthylène pur.....	128
HENDERSON. Recherche du baume de gurjum dans le baume de copahu.....	210
HERISSEY et BOURQUELOT. Dosage du mannose.....	387
HESS et PRESCOTT. Séparation et dosage de la vanilline et de la coumarine.....	284
HONGSON. Dosage du soufre dans l'asphalte.....	136
HOLLARD. Séparation et dosage du plomb par voie électrolytique.....	9
— Analyse des boues d'affinage électrolytique du cuivre.....	123
HORSIN-DÉON. Dosage du zinc métallique dans la poudre de zinc.....	49
HOWE et BROWNING. Analyse d'un mélange de sulfites, sulfates, sulfures et hyposulfites.....	133
IMBERT et COMPAN. Séparation du brome et de l'iode.....	195
— Dosage volumétrique du carbone.....	195
JANDRIER. Réaction colorée pour caractériser l'alcool méthylique.....	156
— Caractérisation des fibres végétales.....	337
JEAN (F.). Recherche du formol dans les matières alimentaires.....	41
— Recherche de la viande de cheval dans le saucisson....	81
— Analyse rapide des bains d'alun et de sel pour le hongroyage des peaux.....	239
— Détermination du point de fusion des corps gras.....	331
JOB. Dosage volumétrique du cérium et emploi des sels cériques comme oxydants en analyse volumétrique.....	87
JOLLES. Recherche et dosage de la bilirubine dans l'urine... ..	285
JORISSEN. Recherche de l'acide iodique dans l'acide nitrique, et des iodates dans les nitrates.....	131
JOWETT et CARR. Appareil pour le dosage de l'azote.....	279
KÉBLER. Essai du carbonate de lithine.....	96
— Dosage de l'eucalyptol.....	138
KELLER. Dosage de la nicotine dans le tabac.....	101
KELLERMANN. Coloration des viandes par le safran.....	140
KISSLING (Richard). Appareil pour déterminer le point de fusion de la paraffine.....	281
KLAR. Dosage de l'alcool dans l'éther.....	138
KLOBBE. Dosage de l'acide peroxmique.....	95
KUBLI. Recherche du carbonate de soude dans le bicarbonate.....	33
LABORDE. Influence de la glycérine sur le dosage de l'extrait sec des vins.....	52
— Dosage de la glycérine dans les liquides fermentés. 76 et	110
— Variations de la quantité de glycérine produite par la fermentation.....	351
LADD. Dosage des diverses matières azotées dans la crème.....	104
LAM. Falsification de la levure par la fécule, et du pain par l'alun.....	247

	Pages		Pages
LAMBOTTE. Titrage de l'eau oxygénée.....	313	MALLET (E.). Dosage volumétrique de l'acide urique.....	82
LANGMUIR. Dosage de l'arsenic dans la glycérine.....	280	MALLET (J. W.). Séparation des matières protéiques et des corps amides.....	243
LASKE. Recherche des falsifications des superphosphates d'os 325 et	364	MAQUENNE. Dosage du glucose.	22
LEBBIN. Dosage du glycogène dans les extraits de viande..	68	MAQUENNE et ROUX. Dosage de l'azote par le procédé de Kjeldahl.....	145
LEBOVICI. Recherche de la bile dans l'urine.....	356	MEILLERE. Emploi de la centrifugation pour recueillir certains précipités.....	272
LE GOFF. Caractérisation du sucre de l'urine des diabétiques.....	23	MELZER. Recherche du sulfure de carbone.....	205
LEMOINE. Séparation du rubidium et du césium.....	170	— Recherche du phénol et de la benzaldéhyde.....	206
LENOBLE. Détermination de la densité des corps pulvéreux.....	44	— Réactions de la conine et de la nicotine.....	206
— Composition et densité des céruses.....	118	— Recherche de la picrotoxine.....	247
LENZ. Dosage des alcaloïdes dans le quinquina.....	208	MERRITT MATTHEWS. Séparation du fer et du zirconium.....	129
LÉONARD et SMITH. Dosage du camphre dans l'huile camphrée.....	478	MEUNIER et VIGNON (Leo). Analyse de l'eau pour l'épuration chimique.....	196
— Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait.....	389	MEYER (R.). Appareil pour mesurer le mercure nécessaire pour le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl.....	278
LEPIERRE. Présence du fluor dans certaines eaux minérales.....	235	MICHEL et GARNIER. Recherche de la nucléalbumine dans l'urine.....	406
LE ROY. Emploi des rayons X en analyse chimique.....	184	MOISSAN. Azoture de calcium..	48
— Recherche de la sciure de bois dans les farines.....	221	MOREIGNE. Dosage de l'urée ..	55
LESTER REED. Dosage du phosphore dans les pâtes phosphorées.....	204	MURMANN. Dosage du zinc et du manganèse à l'état de sulfure.....	203
L'EXTREIT. Dosage de l'acide cyanhydrique par le procédé de Liebig.....	162	NAUMANN. Réactions de quelques sels en solution dans des dissolvants organiques.....	347
LEYS. Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait.....	338	NEUBERG. Dosage du phénol dans l'urine.....	356
LÉZÉ. Dosage du beurre dans le lait.....	371	— Recherche et dosage de l'aldéhyde formique dans la paradihydrazine-diphényle..	389
LINDET. Détermination du poids normal à employer en saccharimétrie.....	347	NICCOLI et ANTONY. Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	59
LINTNER. Dosage de l'acide lupulique dans le houblon.....	210	NOTHOMB. Appareil pour le dosage du bioxyde de manganèse.....	237
LOUISE. Dosage du phosphore dans les huiles phosphorées.....	349	NYSSENS. Recherche des perchlorates dans les nitrates..	95
LOW. Recherche des couleurs jaunes azotiques dans les graisses.....	140	OHLY. Recherche de l'or dans les minerais.....	238
LUCAS. Dosage colorimétrique du cuivre.....	47	OLIVER et THORPE. Emploi du plomb pour le vernissage des poteries.....	310
— Séparation du cuivre et de l'antimoine.....	18	ORLOW. Acétate de soude et d'urane pour le titrage de l'acide phosphorique.....	66
— Dosage colorimétrique du nickel.....	194	— Recherche de la lécithine en présence de la graisse et de la cholestérine.....	176
LUCCHESI et ANTONY. Dosage du soufre dans les houilles.....	276	ORLOWSKI. Analyse qualitative	
MAC KENNA. Analyse du ferrotungstène.....	64		

Pages	Pages
des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	58
OUI et DEROME. Cause d'erreur dans l'analyse des urines albumineuses.....	261
PAPPE (de). Pouvoir calorifique des charbons.....	97
PAGEL et SCHLAGDENHAUFFEN. Dosage de l'oxyde de carbone.....	85
PALMER et WILLENZ. Analyse des cuirs.....	297
PAPASOGLI. Réaction caractéristique du nickel et du cobalt. — Recherche du saccharose dans le vin, les liqueurs, etc.....	97 99
PARMENTIER. Absence du fluor dans les eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré-les-Bains.....	235
PATEIN. Dosage des matières albuminoïdes dans le sérum sanguin.....	407
PATEIN et DEFAU. Nature du sucre diabétique.....	91
PATTINSON. Dosage de l'arsenic.....	95
— Dosage de l'étain dans l'antimoine du commerce.....	133
PECKHAM. Analyse du bitume et de l'asphalte.....	137
PELLET. Dosage volumétrique du fer en solution chlorhydrique.....	181
— Inconvénients de l'emploi du sous-acétate de plomb pour la défécation des liquides sucrés.....	220
— Dosage des sucres dans les moûts et les vins.....	253
— Dosage du sucre dans l'urine.....	256
PETERMANN. Absence de l'alcool dans le lait des vaches nourries avec des drèches de distillerie.....	185
— Dosage électrolytique du zinc.....	275
PHILIPPS. Nouveaux lubrifiants pour robinets de burettes.....	105
PIUTTI. Réaction colorée du bois.....	140
POLLACI. Réaction du bismuth.....	172
POUGET. Dosage volumétrique du zinc.....	309
POUREL. Cryoscopie des beurres et des margarines.....	352
POZZI-FISCOI. Analyse microchimique.....	303, 334, 375 et 397
PRESCOTT et GORDIN. Dosage volumétrique des alcaloïdes par l'iode.....	67
— Dosage de la morphine dans l'opium.....	100
PRESCOTT et HESS. Séparation et dosage de la vanilline et de la coumarine.....	284
RABY. Examen d'un marron de farine.....	224
RAWITCH. Analyse qualitative systématique pour la recherche des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	25 et 58
REYSS. Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré.....	60
RIBAN. Dosage de l'hydrogène phosphoré dans les mélanges gazeux.....	268
RICHAUD. Recherche et dosage du bromoforme en toxicologie.....	167
RIEGLER. Nouvel indicateur pour l'alcalimétrie.....	277
RIMBACH. Dosage électrolytique du cadmium.....	95
RIVAGE. Appareil gazogène.....	193
ROCQUES. Dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique.....	13
ROUX et MAQUENNE. Dosage de l'azote par le procédé de Kjeldahl.....	145
ROWLAND WILLIAM. Caractères des huiles de lin crues et cuites.....	69
RUFFIN. Analyse du beurre de cacao et recherche de ses falsifications.....	344
— Variations des constantes du beurre sous l'influence de l'alimentation.....	383
— Analyse des colles; dosage de la gélatine.....	401
RUSTING. Recherche du cobalt.....	241
SCARLATA. Dosage du soufre et du sulfate de cuivre dans les préparations antiphyloxériques.....	267
SCHOEFFER. Essai de la cochenille.....	286
SCHIMMEL. Essai de l'essence d'aspic.....	105
SCHLAGDENHAUFFEN et PAGEL. Dosage de l'oxyde de carbone.....	85
SIDERSKY. Dosage des matières organiques dans les produits de sucrerie.....	46
SIGALAS. Oxygène obtenu par électrolyse.....	49
SIMONS et CRAMPTON. Recherche du caramel dans les vinaigres et les alcools.....	320
SKUBICH. Essai du bicarbonate de soude.....	34
SMITH et LÉONARD. Dosage du camphre dans l'huile camphrée.....	178
— Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait.....	389
SOLTSIEN. Recherche de l'huile de sésame dans les huiles vieilles.....	357
SPINDLER. Dosage du bismuth	

Pages	Pages		
dans le sous-nitrate de bis- muth	32	dans les vins, les lies et les marcs	165
— Dosage volumétrique du bis- muth dans les sels à acides organiques	32	VIGNON (LEO) et MEUNIER. Ana- lyse de l'eau pour l'épuration chimique	196
STEIGER. Nouveau dispositif pour brûleurs Bunsen	343	VINASSA. Examen microscopi- que des farines	390
STRYZOWSKY. Recherche de l'al- bumine dans l'urine au moyen des persulfates	140	VITALI. Réaction différentielle des chlorates, des bromates et des iodates	173
TARUGI. Analyse qualitative des métaux sans l'emploi d'hy- drogène sulfuré	60	— Recherche de l'acide uro- chloralique dans l'urine	320
THILL. Dosage volumétrique du soufre dans la fonte et l'acier	353	VOGTHERR. Emploi du sulfocar- bonate d'ammoniaque en analyse qualitative	92
THOMAS S. GLADDING. Appareil pour le dosage de l'acide bo- rique	277	WALDEN. Propriétés optiques du tannin	69
THORPE et OLIVER. Emploi du plomb pour le vernissage des poteries	340	WALQUE (de). Détermination graphique des résultats d'a- nalyse	31
TOURROU et BLAREZ. Dosage vo- lométrique de l'acide urique.	200	WEBER. Dosage de la potasse ..	240
TRANGOTT GÜNTHER. Nouvel appa- reil d'extraction	344	WEFERS BETTING. Recherche du cobalt	241
TRILLAT. Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylque	42	WELMANS. Propriétés et dosage de la vanilline	174
— Recherche de l'alcool mé- thylique et formation des acétals dans les liqueurs ..	149	WERDER. Essai des cires au re- fractomètre	439
— Recherche de l'alcool mé- thylique dans les spiritueux.	154	WIGHTMANN BELL. Dosage de la potasse	239
TRUCHOT. Dosage du soufre dans les mattes, speiss, etc.	374	WILLENZ. Dosage du fer en so- lution chlorhydrique	37
UMIKOFF. Différenciation du lait de femme et du lait de vache.	358	— Analyse des jaunes de chrome	134
UMNEY. Dosage de l'eau dans l'acide acétique par la dé- termination du point de so- lidiacation	66	WILLENZ et PALMER. Analyse des cuirs	297
VAN BASTELAER. Réactions dif- férentielles des diverses faci- rines alimentaires	54	WOBBE. Essai de la vaseline ..	102
VANDEVYVER. Détermination de la densité des corps pulvé- rulents	2	— Préparation d'un papier de tournesol sensible	281
VANINO. Dosage de l'or	274	WOLFF. Analyse de la chico- ree	157 et 187
VAN ITALIE. Recherche de l'al- déhyde formique dans le lait condensé	247	— Recherche de l'alcool mé- thylique dans les alcools ..	183
— Nouvelle réaction de l'acide salicylique	390	— Réaction colorée pour car- actériser l'acide tartrique ..	263
VIERTH. Dosage de l'huile d'ara- chide dans l'huile d'olive ...	176	— Réaction colorée pour carac- tériser la benzidine et la to- lidine	263
VIGNON (LEO) et BARILLOT. Dosa- ge du cuivre et du mercure		WOODMANN. Caractérisation du mouillage du lait	321
		WYSS. Détermination de l'in- dice d'iode au moyen du chlorure d'iode	98
		ZETNOW. Analyse qualitative systématique pour la re- cherche des métaux sans l'emploi d'hydrogène sulfuré ni de sulfhydrate d'ammo- niaque	26