

REVUE
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
ET DE LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

SOMMAIRE DU N° 3

- J. Desalme : Les parfums artificiels.
H. Lasne : Recherche des falsifications dans les superphosphates d'os.
Revue mensuelles : Physique. — Chimie. — Electrochimie. — Bibliographie.
-

LES PARFUMS ARTIFICIELS

par J. DESALME.

Dans un précédent article (1) nous avons donné un aperçu de la constitution des principaux parfums naturels et de leur synthèse. Nous nous occuperons ici des parfums artificiels.

Musc.

Différents corps possèdent l'odeur du musc et ont été proposés comme succédanés.

Depuis longtemps déjà on trouvait en Allemagne sous le nom de musc artificiel des résines obtenues, par traitement à l'acide azotique, de l'huile provenant de la distillation sèche du succin. On pouvait croire à l'obtention de produits nitrés analogues à ceux décrits plus loin d'autant plus que dans ces huiles de succin se rencontrent des hydrures d'hydrocarbures aromatiques polysubstitués.

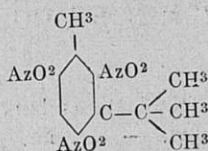
Un récent travail éloigne cette parenté.

(1) Voir *Rev. Phys. Ch.* 3^e année, janvier 1899, p. 6.

Ch. Schmidt à Bruxelles (D. R. P. Sch. 12.521-1898) distille le succin au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

Le distillat est fractionné et 100 p. de la dernière portion, de consistance butyreuse, sont dissoutes dans 1.000 p. d'acide sulfurique 66° et oxydées par 100 p. de bichromate de potasse pulvérisé. Après neutralisation à l'ammoniaque alcoolique, distillation de l'alcool, extraction à l'éther et évaporation de ce solvant, on obtient une masse solide à forte odeur de musc.

Le *musc artificiel* commercial est constitué par le *trinitro-méta-butyl-toluène tertiaire*. (A. BAUR. Brev. 195.360-1889.)



Le butyltoluène est obtenu par l'action du bromure d'isobutyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium. Le groupement isobutyle s'isomérisé et devient tertiaire. On peut avec avantage employer le chlorure de butyle tertiaire obtenu en absorbant l'isobutylène dans l'acide chlorhydrique fumant fortement refroidi.

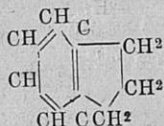
La transformation en dérivé trinitré s'effectue au moyen du mélange nitrosulfurique, en une ou deux fois, à la température de 60-80°.

Le trinitro-butyltoluène se présente en aiguilles blanc-jaunâtre fusibles à 96-97°, douées d'une puissante odeur de musc.

Cette préparation a été généralisée et étendue aux dérivés propyloxyliques, amyliques, butyliques des hydrocarbures aromatiques, sauf ceux du benzène, dans lesquels on peut remplacer un hydrogène de la chaîne cyclique par OCH_3 , OC^2H_5 , etc.

Les éthers des dérivés butyliques, amyliques et propyloxyliques du méta-crésol et en général des phénols substitués en méta sentent le musc. (BAUR. C. add. n° 215.315.)

On peut remplacer le toluène, xylène, diphénylméthane, etc., par d'autres carbures à chaîne fermée tels que l'hydrindène que l'on butyle, amyle, etc., et nitre de la même façon (Soc. de Laire) :



Enfin, on peut dans le trinitro-butyltoluène, remplacer un groupe nitré par le groupement azimide $\text{Az} \begin{matrix} \diagup \text{Az} \\ \text{||} \\ \diagdown \text{Az} \end{matrix}$.

La butylxyldine, par exemple, est nitrée puis diazotée, le perbromure du diazo est ensuite traité par l'ammoniaque; on peut également traiter le sulfate du diazo par l'azoture de sodium ou l'acide azothydrique. (SOC. THANN ET MULHOUSE. *C. add.* 272.832.)

En résumé, dans le trinitro-butyltoluène, on peut remplacer :

1° Le toluène par le xylène, diphénylméthane, triphénylméthane, etc., hydrindène, etc.

2° Le groupement butyle par un reste propyle, amyle, etc.

3° Un des groupes AzO^2 par un halogène, cyanogène, cétone, COCH^3 et homologues, aldéhyde, azimide.

Rappelons, à ce propos, que bien antérieurement le dinitro-bromocymène 1.2.4, solide, fusible à 94-95° avait été signalé comme ayant l'odeur du musc. (E. VON GERICHTEN. *Brev.* 1878, p. 1091.)

Le carbure générateur peut être préparé en condensant sur le toluène, au moyen de l'acide sulfurique concentré, l'alcool isobutylique. (F. VALENTINER. *Brev.* 208.272) et même la glycérine (SCHWARZ, *Brev.* 253.318.)

Le chlorure d'aluminium peut être remplacé par le chlorure ou le bromure de fer. (R. AVENARIUS. *Brev.* 209.929.)

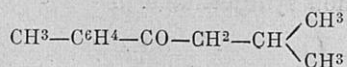
On peut aussi partir de la butyltoluidine qui est diazotée en solution nitrique, puis transformée en dérivé nitré du carbure par la réaction de Sandmeyer (action de l'oxydure de cuivre ou de la poudre de cuivre sur l'azotate du diazo).

Le dérivé mononitré est ensuite transformé en trinitré.

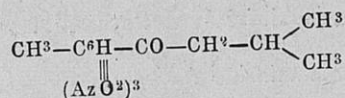
L'isobutylorthotoluidine peut également être employée : elle est nitrée par le mélange nitrosulfurique, puis le groupement AzH^2 est éliminé par diazotation et ébullition avec l'alcool. (DINESMANN. *Brev.* 250.613 et *add.*)

Ces divers procédés ne sont en somme que des modifications de préparation, le produit final est le même.

L'*isobutyltolylcétone*

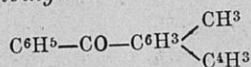


obtenue par distillation d'un mélange de valérienate et de toluylate de calcium est susceptible de se nitrer en donnant un corps



doué d'une odeur de musc.

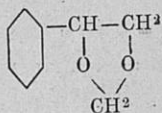
De même la *phényltolylbutylcétone*



obtenue par l'action de l'anhydride phosphorique sur un mélange de butyltoluène et d'acide benzoïque donne par nitration un corps musqué. (MALMANN. *Brev.* 232.398 et *C. ald.* du 30 août 1893.)

Jasmin.

La constitution du principe odorant du jasmin serait, d'après M. Verley (*C. R.* t. 128, p. 314) la suivante :



c'est-à-dire l'acétal méthylénique du phénylglycol. La synthèse de ce composé a été effectuée en ajoutant 100 parties d'aldéhyde formique à un mélange de 50 parties de phénylglycol, 300 p. d'eau et 125 p. d'acide sulfurique. Après une chauffe de 1/4 d'heure au bain d'eau, il surnage une couche légère qui est extraite à l'éther et après évaporation de ce dissolvant, rectifiée dans le vide à 101° sous 12 millimètres. (VERLAY. *Brev.* 281.297-1898.)

MM. Hesse et Muller (1) ont repris ces recherches et n'ont pu caractériser ce corps dans l'essence extraite d'une très grande quantité d'enfleurage, ni même le retrouver après son addition à l'acétate de benzyle qui forme la partie principale de cette essence (99 %).

Il y a donc lieu de considérer l'acétal méthylénique du phénylglycol et les acétals homologues du même composé comme des parfums artificiels et non synthétiques.

(1) *Ber.*, t. 32, p. 565 et 765, mars 1899.

Néroli.

L'éther éthylique du β naphтол possède l'odeur du néroli.

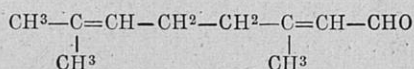
L'éther méthylique de ce même phénol est doué de l'odeur du Jara-jara.

L'éther méthylique de l'acide anthranilique (orthoamidobenzoïque) possède au plus haut degré l'odeur du néroli.

M. Walbaum (1) ayant démontré sa présence dans l'essence de néroli naturelle, ce corps est donc un parfum synthétique. Sa préparation s'effectue en saturant d'acide chlorhydrique gazeux une solution de 1 kilog d'acide anthranilique dans 5 litres d'alcool méthylique. La majeure partie de l'alcool est chassée par l'ébullition, on alcalinise et l'huile recueillie est dissoute dans l'éther; un courant d'acide chlorhydrique sec en précipite le chlorhydrate fusible à 178°, doué d'une agréable odeur de fleur d'oranger. (ACTIEN GESELLSCHAFT. — *Brev.* 280.142.)

Violette.

La condensation du *citral* (diméthyl 2.6 — octadiène 2.6-al. 8).



et de l'acétone par les hydrates alcalino-terreux ou alcalins fournit une cétone, la *pseudoionone* qui s'isomérisé par les acides en une cétone cyclique, l'*ionone* (voir cette *Revue*, 1899, n° 1, p. 11).

On agite plusieurs jours un mélange de citral, d'acétone et d'une solution d'hydrate de baryum. Après extraction à l'éther, on recueille la fraction 138-155 sous 12 millimètres. On entraîne à la vapeur d'eau le citral non combiné et la portion passant à 143-145 sous 12 millimètres, constituant la pseudoionone, est chauffée plusieurs heures à l'ébullition avec 5 parties d'eau, 5 de glycérine et 1 1/2 d'acide sulfurique. La fraction 125-135 sous 12 millimètres constitue l'ionone, douée d'une odeur fraîche de fleurs, rappelant celle de la violette et de la vigne. (F. TIEMANN. *Brev.*, 229.683.)

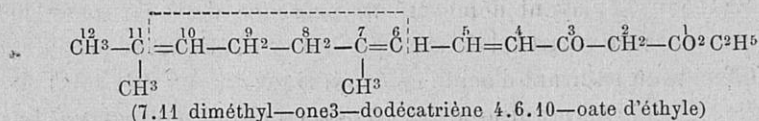
A côté de l'ionone s'obtient un isomère l'isoionone, en proportion

(1) *J. prakt. Chem.* 9-53, p. 530, avril 1899.

d'autant plus forte que l'acide est plus concentré. (*C. add.* 20 avril 1898.)

La condensation du citral et de l'acétone peut s'effectuer en solution benzénique par l'éthylate de sodium. (SCHWARZ. *Brev.*, 253.473.)

Le citral, en sa qualité d'aldéhyde, se condense avec l'éther acétylacétique, corps à fonction cétonique, en présence d'acide acétique anhydre et d'acétate de soude fondu en fournissant le *citralidèneacétylacétate d'éthyle*.



Ce corps, comme la pseudoionone, s'isomérisé par les acides forts la chaîne se fermant en 6 et 11, et fournit l'éther éthylique de l'acide iononecarbonique.

Par saponification à la potasse alcoolique, on en isole l'acide qui, chauffé dans une atmosphère d'acide carbonique, au-dessus de son point de fusion, fournit la β -ionone (TIEMANN. *C. add.*, du 25 juillet 1898). Ce même dédoublement se produit en chauffant l'acide iononecarbonique avec un excès de métal alcalin. (TIEMANN. *C. add.* du 3 septembre 1898.)

Au lieu de transformer la pseudoionone par isomérisation on peut d'abord faire subir cette transformation au citral et partir du *cyclocitral* que l'on condense avec l'acétone.

Le citral est dissous dans l'alcool et ajouté à une solution sodique d'acide cyanacétique; après acidification le dérivé cyanacétique se sépare et cristallise.

Cet acide est transformé en son isomère cyclique par une ébullition de plusieurs heures en solution aqueuse.

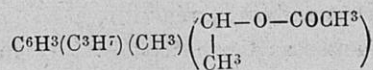
Le cyclocitral est isolé par un violent barbotage à la vapeur d'eau dans la solution alcaline.

La portion de l'huile entraînée, distillant entre 80 et 100° sous 15 millimètres, est condensée avec l'acétone suivant les procédés habituels et fournit l'ionone riche en β -ionone. (STREBEL. *Brev.* 282.757.)

L'ionone brute provenant de ces diverses préparations peut être purifiée par une ébullition de plusieurs heures avec une solution de bisulfite de soude. Les impuretés sont séparées et la solution aqueuse décomposée par un hydrate alcalin.

On peut remplacer le bisulfite de soude par du sulfite de soude,

qui traité par l'acétate de soude donne l'acétate



doué d'une odeur rappelant la framboise et l'iris. Par l'action des chlorures d'acide bromés sur le cymène en présence d' $\text{Al}^2 \text{Cl}^6$ on obtient d'emblée les cétones bromées qu'un semblable traitement transforme en éthers odorants. (VERLEY. *Brev.* 269.884.)

Rose.

Nous avons vu que l'essence de roses renferme comme principes constituants le *géraniol* et le *citronnellol* qui existent également en très forte proportion dans d'autres essences plus communes, notamment l'essence de Palma rosa (90 %). L'industrie s'efforce de les en extraire et de les séparer sans altérer leur odeur.

La distillation fractionnée ne permet pas une séparation complète.

On saponifie d'abord les essences par une solution alcoolique alcaline pour isoler les alcools existant à l'état d'éthers. Ils sont ensuite fractionnés dans le vide et la portion 120-140 sous 15 millimètres est transformée en acétates par l'anhydride acétique.

Ces éthers sont soumis à une série de fractionnements sous 10 millimètres et les portions géraniques et citronnelliques sont respectivement saponifiées par la soude alcoolique. (MONNET. *Brev.* 234.540 et *add.*)

On peut également préparer d'autres éthers, tels que les éthers phtaliques, au moyen de l'anhydride de cet acide.

L'éther du géranol dans ce cas est insoluble dans un excès de ligroïne, celui du citronnellol s'y dissout. On obtient également une bonne séparation en refroidissant à -6° leur solution dans la ligroïne. L'éther géranylphtalique se dépose en cristaux. (FLATAU ET LABBÉ. *Brev.* 272.840 et *add.*)

La formation des éthers géraniques et citronnelliques par les anhydrides d'acides donne toujours lieu à une déshydratation secondaire de ces alcools; on peut l'éviter en partie en se servant du chlorure de l'acide et du sodium au sein d'un dissolvant neutre. (OTTO ET VERLEY. *Brev.* 241.586.)

La saponification par les alcalis en solution alcoolique peut être avantageusement remplacée par une ébullition avec l'eau, en présence

d'un carbonate ou d'un oxyde capable de se combiner à l'acide mis en liberté (OTTO ET VERLEY. *Cert. add.*)

Enfin par hydrolyse et oxydation simultanées, suivant le procédé de Wagner, du cyclolinalolène (par le permanganate étendu), on a obtenu un glycol que l'action des acides minéraux transforme en une aldéhyde entraînable à la vapeur d'eau; une réduction par l'amalgame de sodium ou par le zinc et l'acide acétique, dans ce cas, suivie d'une saponification, transforme cette aldéhyde en un alcool bouillant à 91-92 sous 15 millimètres, doué d'une odeur de roses. KRAUTH-DRA 15.716 — DRA 16.954 (1).

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DANS LES SUPERPHOSPHATES D'OS

par H. LASNE.

Suite (2).

II. — Composition chimique

Cette composition 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, avec le plus grand soin, 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 au laboratoire.

II. — Déchets de la fabrication des boutons (dentelles d'os). Parties compactes d'os longs de bœuf, incinérés.

III. — *Os dégélatinés*, reçus entiers d'une fabrique de gélatine, nettoyés et broyés au laboratoire.

(1) Le manuscrit de cet article a été remis à la Rédaction à la fin du mois de novembre 1899.

(2) Voir *Rev. Phys. Ch.*, 3^e année, novembre 1899, p. 493.

Voici les résultats obtenus :

	I	II	III
Humidité.....	5,17		6,96
Matière organique.....	24,88	0,77	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.....	0,10	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.....	Tr.	0,04	Tr.
Fluorure de calcium.....	0,051	0,070	0,077
Chlorure de calcium.....	0,123	0,094	0,045
	99,82	99,84	99,76
Azote.....	3,89		1,29
Carbone.....	8,12		4,80

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	0,134	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 qui a 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 influences. Comme on le verra plus loin, leur effet n'a aucun rapport avec celui qui provient de l'addition frauduleuse, ce qui permet de conclure avec certitude. Voici l'analyse de ces superphosphates :

	I	II
Ac. phosphorique : soluble à l'eau.....	13,88	11,04
» au citrate.....	4,22	7,56
» à l'acide fort.....	0,61	1,02
» Total.....	18,71	19,62
Chaux totale.....	25,07	26,31
Alumine.....	0,052	0,034
Chlorure de calcium.....	0,024	0,028
Fluorure de calcium.....	Tr.	Tr.
Résidu insoluble : sur filtre taré.....	2,03	2,07
Incinéré.....	0,22	0,25
Azote total.....	0,73	0,75
Azote 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 du 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, il en reste dans le produit final des $\frac{2}{3}$ aux $\frac{3}{4}$ 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 mêmes 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. 15 de plâtre.
II. 70 » 30 »

	I	II
Ac. 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	29,48
Alumine.....	0,077	0,074
Chlorure de calcium.....	0,043	0,047
Fluorure de calcium.....	Tr.	Tr.
Résidu insoluble : sur filtre taré.....	2,55	2,80
Incinéré.....	0,82	0,81
Azote total.....	0,67	0,79
Azote du résidu insoluble.....	0,063	0,085

Rapporté à 100 d'acide phosphorique.

	I	II
Chaux totale.....	146,0	174
Alumine.....	0,427	0,436
Chlorure de calcium.....	0,238	0,276

Par la comparaison des deux tableaux, on voit que l'addition de plâtre augmente non seulement le rapport de la chaux à l'acide phos-

phorique, 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 de 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 proviennent.

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 rivières pebbles de 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 donne 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 % 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 à 2 environ. On voit que l'addition de craie phosphatée élèvera le rapport de l'alumine à l'acide phosphorique dans une mesure suffi-

sante pour être reconnue à l'analyse. Ce caractère sera encore plus marqué pour les phosphates d'Algérie où le rapport de l'alumine à l'acide phosphorique atteint 3 %.

Fluorure de calcium — Ce caractère présente 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. Cela correspond, pour 100 d'acide phosphorique à 18,31 de fluorure de calcium. A 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 comprise entre le quart et le tiers de la quantité totale. On retrouvera donc, dans le superphosphate additionné d'un phosphate d'origine sédimentaire, une proportion de fluor qui permettra 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. — Ce chiffre est notamment augmenté par l'addition du phosphate naturel ; mais il serait 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 de résidu insoluble devient très élevée.

Mais il est 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 déceler grâce aux réactions colorées indiquées par M. Lévy. Une fois sa présence reconnue, on peut le doser si cela paraît utile (1).

(1) Cette réaction est si sensible qu'elle permet de reconnaître que les os purs contiennent une trace d'acide titanique ; mais la proportion est extrêmement faible et je n'ai pas pu l'estimer quantitativement, pendant que dans les craies phosphatées du nord de la France, ne laissant que 0,10 à 0,20 % de résidu insoluble, j'ai

On peut aussi rechercher et doser dans le résidu insoluble le sulfate de baryte, ce qui, à défaut de l'examen microscopique, donnera 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 suffiront à établir la certitude en corrobant le résultat à l'examen microscopique.

Voici comme exemple l'analyse d'un superphosphate d'os fraudé avec de la craie phosphatée très riche.

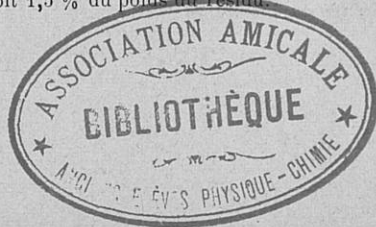
Acide phosphorique soluble eau et citrate.....	17,33
» aux acides.....	1,06
» Total.....	18,39
Chaux.....	25,51
Alumine.....	0,12
Sesquioxyde de fer.....	0,31
Fluorure de calcium.....	0,97
Chlorure de calcium.....	0,054
Résidu insoluble.....	0,88
Azote.....	0,66
Soit pour 100 d'acide phosphorique.	
Chaux.....	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 du plâtre. La teneur normale en chlorure de calcium démontre, comme on le verra, l'absence de phosphate précipité. Les dosages 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 pas 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 pourra

trouvé de 0,008 à 0,010 % d'acide titanique, soit 5 à 10 % du poids du résidu, et dans un phosphate de Tunisie (Suessonien) laissant 6,50 de résidu insoluble, 0,105 % d'acide titanique, soit 1,5 % du poids du résidu.



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 les 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 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 en excès de chlorure de calcium. En effet, les os sont acidulés par l'acide chlorhydrique et la solution précipitée par un lait de chaux 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, ce produit 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 ainsi obtenir un meilleur résultat; mais cette raison est spécieuse, parce que, d'une part, à équivalents égaux, 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 arroser 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 :

Poudre d'os 86 kg. Phosphate précipité 14 kg.	
Acide phosphorique soluble à l'eau	13,17
» » Citrate.....	5,88
» » Acides.....	0,24
» Total.....	19,29
Chaux.....	24,86
Alumine.....	0,08
Chlorure de calcium.....	0,167
Azote total.....	0,70
Azote 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 (l'alumine provient de la chaux employée à la précipitation); mais le chiffre de 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 encore exagérés.

L'addition simultanée de phosphate minéral peut aussi ramener le rapport de la chaux à sa valeur normale; mais, alors, on trouve des caractères relatifs à ce phosphate.

Cendre d'os. — Dans ce cas, l'analyse chimique semble devoir se trouver en défaut. 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 pas être invoquée comme preuve absolue.

Beaucoup 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 déceler la présence de cendres d'os plus pures.

Dans ce cas, il se trouve qu'on peut reconnaître 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 filtrée, ou mieux, éclaircie par dépôt, on forme, par l'ammoniaque, un précipité partiel, et qu'on le recueille sur un filtre, ce précipité retient les parcelles de charbon. Vient-on ensuite à le dissoudre avec ménagement par l'acide chlorhydrique étendu, il arrive que le filtre reste tapissé d'un léger résidu noir caractéristique de l'addition des 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 matières organiques et donnent des superphosphates titrant jusqu'à 20 % 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 % 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 déceler. Certains résidus d'usine à gaz, connus sous le nom de *crud* sont particulièrement dangereux : on y trouve des composés cyanés.

L'azote peut être ajouté sous forme organique : viande, cuir, corne, résidus de fabriques de gélatine. Ces substances sont insolubles dans l'acide étendu. Il y a donc intérêt à doser l'azote dans le 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 0,1 %. 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 devra 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 déceler 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 aveuglément applicable à tous les cas. Les opérations sont laborieuses, complexes et délicates. Elles ne sont donc praticables que si la question le mérite soit par l'importance même de l'affaire commerciale, soit qu'il s'agisse d'une question de principe. Mais le point important, c'est qu'on sache qu'il est possible d'arriver à une certitude et à une preuve, grâce aux caractères simultanés de l'examen microscopique et de 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. L'interprétation des résultats diffère selon qu'on a reconnu ou non la présence du plâtre.

2° Doser l'acide phosphorique total auquel on rapportera 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, 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 maximum est de 0,15 pour 100 d'acide phosphorique si le superphosphate est pur, 0,30 s'il est seulement plâtré. Un excès indique, avec une très grande probabilité l'addition de phosphate précipité.

6° Doser le fluor. Il ne doit se trouver qu'en trace difficile à reconnaître sur 10 grammes ou même 20 grammes. Non seulement sa présence permet 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 du fluorure de calcium trouvé par $\frac{4}{3} \times \frac{100}{18,31}$ soit 7 environ.

7° Ces indications se trouvent confirmées par la recherche ou au besoin 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 0,4 % du superphosphate surtout si l'azote total n'atteint pas 0,70 %. Rechercher l'ammoniaque et l'azote des cyanures.

Toutes ces analyses étant fort délicates et la conclusion ne pouvant avoir de valeur que si elles sont d'une exactitude absolument rigoureuse, je donnerai dans le chapitre suivant quelques détails sur leur exécution. (A suivre.)

REVUES MENSUELLES

PHYSIQUE

Mécanique. Pesanteur. — *Sur la loi de la résistance de l'air au mouvement des projectiles.* — P. VIEILLE (C.-R., t. 130, p. 235). — Les expériences de Mach et Boys ont montré qu'un projectile se mouvant dans l'air à grande vitesse détermine une perturbation brusque du milieu qui accompagne le projectile sous forme d'une ride formant une surface de révolution autour de son axe et dont la section méridienne se compose de deux droites symétriques et d'une courbe de raccordement. Un pareil phénomène ne peut être entretenu que par la formation d'une discontinuité dont la vitesse de propagation soit précisément égale à celle du projectile.

L'auteur a donc cherché à comparer les résistances de l'air obtenues expérimentalement pour ces grandes vitesses, aux valeurs que la théorie assigne aux discontinuités assurant les mêmes vitesses de propagation; il les a trouvées identiques jusqu'à 1.200^m par seconde. En étendant son raisonnement aux vitesses planétaires, les valeurs énormes des pressions et des températures expliqueraient l'incandescence des bolides, les érosions de leur surface, etc...

Nouvelles observations sur le vent relatif en ballon. — G. HERMITE (C.-R., t. 130, p. 353). — Description d'un appareil indicateur de direction fondé sur la connaissance du vent relatif, conséquence de la grande inertie de l'aérostat et de la constitution interne du vent.

Actions moléculaires. — *Sur une forme de silice anhydre optiquement négative.* — A. LACROIX (C. R., t. 130, p. 430). — Il s'agit de silice anhydre mélangée d'opale ne donnant aucun phénomène en lumière polarisée, que l'auteur appelle pseudo-calcédonite.

Sur la non-existence du système hexagonal. — F. WALLERANT (C.-R., t. 130, p. 275). — L'auteur a recherché si les corps considérés comme hexagonaux ou presque hexagonaux avaient bien, en réalité, un axe hexagonal réel ou limite. Il est arrivé à cette conclusion qu'ils n'avaient qu'un axe ternaire réel ou limite et que la parité apparente de cet axe résultait de groupements de cristaux. Suivent des exemples tendant à appuyer cette conclusion que le système hexagonal n'est pas un système naturel.

Sur l'épaisseur des couches de passage. — G. VINCENT (Journ. Ph., 3^e série, t. IX, p. 78). — Les couches de passage qui terminent un corps apparaissent comme ayant une constitution très peu différente de celle de l'intérieur, d'où résulte une certaine difficulté à les mettre en évidence.

Par l'étude de la conductibilité électrique de lames minces d'argent, l'auteur trouve, en concordance avec d'autres mesures précises, que l'épaisseur des couches de passage est un nombre voisin de 60 μ .

Sur la tension superficielle de quelques liquides organiques. — P. DUTOIT et L. FRIDERICH (C.-R., t. 130, p. 327). — Les conclusions de ces recherches sont :

1° Que le coefficient de température varie avec la température pour les liquides anormaux (ne conservant pas la même grandeur moléculaire dans l'intervalle de température étudié);

2° Que ce coefficient est indépendant de la température pour les liquides normaux;

3° Que, pour les liquides normaux, ce coefficient ne représente pas une constante unique pour tous les corps et varie dans des limites plus étendues qu'on ne l'avait observé jusqu'à présent.

Chaleur. — *Chaleurs spécifiques de quelques substances organiques.* — G. FLEURY (C.-R., t. 130, p. 437). — L'auteur a déterminé la chaleur spécifique de substances telles que la cellulose, la laine, le cuir, employées pour les vêtements de l'homme.

Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. — F. CAUBET (C.-R., t. 130, p. 167). — L'auteur a construit pour divers mélanges de CO_2 et de CH_3Cl (de 0,1 à 0,9 en volume) dix lignes limites correspondant à ces compositions, d'où l'on peut déduire la température critique, la température de condensation rétrograde, le point d'abscisse maxima, pour chaque mélange.

Théorie thermodynamique du refroidissement musculaire. — A. BROCA et CH. RICHTER (Soc. Phys., 2 février). — Dans la contraction ordinaire, le muscle s'échauffe : pendant l'asphyxie le muscle qui se contracte se refroidit. Ces faits ont une interprétation thermodynamique dans l'hypothèse que le postulat d'Helmholtz sur l'énergie non compensée s'applique à toutes les formes mêmes biologiques de l'énergie.

Acoustique. — *Des mouvements de l'air expiré pendant la formation des sons du langage.* — E. GELLÉ (C.-R., t. 130, p. 358). — La colonne d'air intra-buccale n'est pas inerte et la cavité buccale n'a pas le rôle de résonateur qu'on lui a attribué. C'est l'air lui-même qui, par ses alternatives de condensations et de dilatations, produit les sons-voyelles avec le son laryngé.

Sur le mécanisme de l'audition des sons et sur quelques phénomènes connexes. — F. LARROQUE (C.-R., t. 130, p. 359). — Dans les combinaisons harmoniques, même compliquées, il est rare que deux sons cessent simultanément d'être perçus. A distance des instruments, l'oreille cesse de pouvoir isoler les harmoniques constituants du timbre et les sons résultants lorsque le rapport des impressions sonores correspondant à ces sons et aux sons fondamentaux et générateurs descend à $\frac{1}{3}$.

L'auteur montre ensuite l'influence des impressions sonores et musicales sur la circulation cardiaque.

Optique. — *La focimétrie photogrammétrique en microscopie.* — V. LEGROS (C.-R., t. 130, p. 270). — L'auteur indique une méthode, déjà décrite pour les objectifs photographiques, qui permet, dans le cas du microscope (si l'on dispose d'un cercle divisé à la minute), de déterminer la longueur focale et les constantes optiques de l'instrument.

Phénomènes d'optique atmosphérique observés au Pic du Midi et à Bagnères. — E. MARCHAND (C.-R., t. 130, p. 351). — Résumé d'observations et de mesures sur des halos, cercles parhéliques, parhélies, etc... apparus du 11 au 22 janvier dernier.

Sur quelques conséquences des formules du prisme. — A. DE GRAMMONT (C.-R., t. 130, p. 403). — En représentant graphiquement les valeurs des déviations successives d'un rayon réfracté, lorsqu'on fait varier l'angle du rayon incident avec la normale à la face d'entrée du prisme, on obtient des courbes dont un point correspond au minimum de déviation et est situé sur une droite commune à toutes les courbes (droite des minima). On peut de même étudier les droites des émergences ou la droite des limites qui, pour une incidence commune et deux radiations différentes, doit faire 45° avec les axes. La droite des maxima et la droite des limites se coupent sur la droite d'incidence ou d'émergence rasante.

Nouvelle source de lumière pour la spectrométrie de précision. — CH. FABRY et A. PÉROT (C.-R., t. 130, p. 407). — Les auteurs décrivent un dispositif destiné à rendre les raies d'observation fines et à les débarrasser de leurs composantes. La diminution de pression augmente la finesse des raies ou les fait disparaître. Avec un arc dans le vide où l'un des pôles est alternativement mobile par rapport à l'autre fixe, on peut, en plaçant un métal au pôle positif, avoir un spectre suffisamment caractéristique.

Recherches sur le spectre infra-rouge. La résonance électrique des rayons de chaleur. — HEINRICH RUBENS (Rev. Gén. Sc., 15 janvier).

Sur la décomposition d'un mouvement lumineux en éléments simples. — CH. FABRY (C.-R., t. 130, p. 238). — Analysant directement l'expérience du réseau, l'auteur arrive à conclure :

- 1° Que la répartition de la lumière dans le spectre est bien celle que donne la formule de Fourier;
- 2° Que la durée de visibilité du spectre est limitée, non par la durée de la vibration incidente, mais par le nombre de traits du réseau.

Sur la constitution de la lumière blanche. — GOUY (C.-R., t. 130, p. 241). — Dans cette note qui est une réponse à celles de M. Carvalho, l'auteur montre comment on doit comprendre l'hypothèse des oscillations amorties formant la lumière blanche.

Sur la constitution de la lumière blanche. — E. CARVALHO (C.-R., t. 130,

p. 401). — L'auteur ne croit pas légitime l'application de la formule analytique de Fourier à l'ensemble confus et rempli de discontinuités que lui paraît être celui des perturbations complexes formant la lumière blanche.

Sur la mesure interférentielle des diamètres des petits astres. — M. HAMY (Soc. Phys., 2 février). — Si l'on place devant l'objectif d'une lunette un écran percé de deux fentes parallèles et si l'on vise un astre, on obtient, comme on sait, dans le plan focal, un système de franges d'interférences. M. Hamy a opéré avec des fentes larges et a pu déterminer une relation entre le diamètre apparent de la source vue du premier point nodal de l'objectif et la distance des fentes qui correspond à l'évanouissement des franges.

Transformation de l'image photographique d'un cliché en un état lamellaire et phénomènes de coloration qui en dérivent. — A. TRILLAT (C.-R., t. 130, p. 170). — Les expériences effectuées démontrent :

- 1° Que l'on peut obtenir la solubilisation de l'image photographique dans la pellicule par divers réactifs;
- 2° Que cette image peut être reprécipitée à un état lamellaire susceptible de fournir des colorations variables suivant l'épaisseur de l'argent ;
- 3° Que s'il n'existe aucune relation entre la réalité et les colorations obtenues, on peut provoquer la localisation de certaines nuances.

Electricité. — *Origine, variation et perturbation de l'électricité atmosphérique.* — M. BRILLOUIN (Journ. Ph., 3^e série, t. IX, p. 71). — L'électricité atmosphérique est entretenue par l'action des radiations solaires ultra-violettes sur les aiguilles de glace des cirrus. Elle est due à la même cause, le champ initial nécessaire s'étant produit inévitablement dans les déplacements des hautes régions atmosphériques par rapport au globe terrestre aimanté.

Sur les masses vectorielles de discontinuité. — A. BROCA (C.-R., t. 130, p. 317). — Mémoire de physique mathématique dans lequel l'auteur complète la démonstration du théorème indiqué. (Rev. Phys. Ch., 4^e année, p. 72.)

Sur l'existence des dérivées secondes du potentiel. — HENRIK PÉTRINI (C.-R., t. 130, p. 233). — Mémoire mathématique où l'auteur conclut à l'existence des dérivées secondes du potentiel dans quelques cas spéciaux.

Sur la mesure de la capacité dans un milieu hétérogène. — A. A. PETROVSKY (C.-R., t. 130, p. 164). — Application des idées théoriques de l'auteur, tenant compte de ce que la capacité doit être fonction du temps, à l'expérience faite avec J.-J. Borgmann sur des milieux hétérogènes (V. Rev. Phys. Ch., 3^e année, p. 118 et 267).

Sur la cristallisation métallique par transport électrique de certains métaux dans l'eau distillée. — TH. TOMMASINA (C.-R., t. 130, p. 325). — En reprenant l'étude de la formation des chaînes de dépôts électrolytiques cons-

tatés dans l'eau distillée avec le cuivre, l'auteur a pu obtenir avec le zinc et l'argent dans l'eau distillée ou l'huile de vaseline des dépôts cristallisés. Il pense que ces expériences peuvent fournir des éléments nouveaux aux recherches sur les mouvements des ions et sur la mesure de la vitesse de ces mouvements.

Sur les courants thermo-magnétiques. — G. MOREAU (C.-R., t. 130, p. 412). — L'auteur donne le résultat d'observations faites avec des lames de fer, d'acier, de cobalt et de nickel pour lesquelles la résistance spécifique et la chaleur spécifique d'électricité varient faiblement sous l'action du champ magnétique. Ces résultats vérifient la formule établie par la considération de l'effet Hall.

Relations entre l'aimantation et les autres phénomènes. — CH. MAURAIN (Ecl. Elect., t. XXII, n° 6, p. 201). — Tout ce qu'on sait sur l'aimantation porte à penser que, quelle qu'en soit la cause précise, elle modifie les dispositions relatives des molécules, leur orientation, sans probablement altérer les molécules elles-mêmes. Il en résulte qu'elle peut avoir une influence sur les propriétés qui dépendent des positions relatives des molécules. C'est cette influence sur les propriétés mécaniques, thermiques, électriques, que l'auteur passe très complètement en revue.

Comparaison de diverses formes de l'interrupteur de Wehnelt. — A. TURPAIN (C.-R., t. 130, p. 409). — Au point de vue de la durée et de l'économie, l'interrupteur de Wehnelt à orifices (Caldwell) doit être préféré à l'interrupteur à fil de platine. Tous les deux sont préférables à l'interrupteur de Foucault, tant à ces points de vue qu'à ceux de la commodité et de la rapidité. Quant à la régularité et à la puissance, le Foucault, dans les limites de vitesse entre lesquelles il fonctionne, ne le cède pas au Wehnelt et permet, en outre, de faire varier à volonté le nombre d'interruptions par seconde.

Sur l'interrupteur de Wehnelt. — E. ROTHÉ (Journ. Ph., 3^e série, t. IX, p. 95). — Outre l'existence du régime stable déjà signalée (Rev. Phys. Ch., 4^e année, p. 21), il y a lieu de faire remarquer l'influence considérable sur l'éclairage due aux forces électromotrices de self-induction produites par les interruptions rapides du courant.

Lumière polarisée émise par un tube de Geissler soumis à l'action d'un champ magnétique. — R. DONGIER (C.-R., t. 130, p. 244). — L'auteur s'étant proposé de rechercher les modifications que subit la radiation rouge émise par un tube de Geissler à hydrogène soumis à l'action d'un champ magnétique normal à la direction de son axe, a constaté qu'il existe une émission partiellement polarisée.

Période d'établissement de l'étincelle électrique. Sa durée totale. — H. ABRAHAM et J. LEMOINE (C.-R., t. 130, p. 245.) — Les auteurs donnent une application de leur méthode de mesure des durées infinitésimales dans

laquelle on mesure les espaces parcourus par la lumière pendant ces mêmes durées.

On peut ainsi dire que la durée totale de l'étincelle est d'environ 0,4 milliardième de seconde et que la période d'établissement correspond à $\frac{1}{400}$ de milliardième de seconde.

Contribution à l'étude des stratifications. — H. PELLAT (C.-R., t. 130, p. 323). — L'auteur décrit des expériences dans lesquelles il a essayé de voir si l'hypothèse sur la nature des stratifications produites dans les tubes de Geissler, qui les représente comme dues aux interférences d'ondes directes et réfléchies, est légitime. Dans les conditions de ces expériences il n'y a ni onde réfléchie, ni interférence, ni oscillations électriques.

Sur un phénomène particulier à l'emploi des courants triphasés en radiographie. — DELÉZINIER (C.-R., t. 130, p. 169). — Avec une self-induction et un interrupteur électrolytique qui sont les éléments du dispositif employé, on peut inverser les attaches des fils de la bobine aux électrodes du tube, par conséquent inverser l'anode ou la cathode sans que l'ampoule fonctionne différemment.

Radiations. — *Contribution à l'étude du rayonnement du radium.* — H. BECQUEREL (C.-R., t. 130, p. 206. — *Journ. Ph.*, 3^e série, t. IX, p. 65). — L'auteur a disposé l'expérience de la déviation magnétique dans le vide et a pu remarquer que l'air n'exerce pas d'influence importante sur la vitesse de propagation du rayonnement. Il a pu identifier le rayonnement émis par les sels radifères diversement actifs. Il a déterminé les trajectoires du rayonnement dans un champ magnétique uniforme, perpendiculaire au rayonnement, trajectoires qui sont fermées et reviennent au point d'émission : il a également mis en évidence la dispersion dans le champ magnétique. Le rapport de la masse d'électricité négative transportée à la charge est 1.500, c'est-à-dire de même ordre de grandeur que pour les rayons cathodiques.

Sur la dispersion du rayonnement du radium dans un champ magnétique. — H. BECQUEREL (C.-R., t. 130, p. 372). — L'auteur complète l'étude de la dispersion du faisceau dévié dans un champ par une vérification de la direction des trajectoires, une étude sur la variation de l'absorption avec la position des écrans et les spectres d'absorption inégale de diverses substances.

Rayons X et décharges : généralisation de la notion de rayons cathodiques. — G. SAGNAC (C.-R., t. 130, p. 320). — L'auteur indique et explique qu'une inégalité dans les vitesses de dissipation des électricités positive et négative que possède un électroscope Hurmuzescu à cage percée d'ouverture, apparaît quand la cage de l'électroscope est électrisée ou qu'il y a un champ électrique extérieur. Ces effets paraissent dus à un flux de charges électriques qui, animées de certaines vitesses, refusent de recourber brus-

quement leur trajectoire suivant les lignes de forces qui aboutissent aux bords des ouvertures de la cage de l'électroscope; elles pénètrent ainsi comme un bombardement dans l'intérieur de la cage en accélérant ou en retardant la vitesse de décharge suivant l'égalité ou l'inversion du sens des champs extérieur et intérieur.

Sur la production de rayons X secondaires par le corps humain et sur un point important de la technique radiographique. — TH. GUILLOZ (C.-R., t. 130, p. 355). — Pour expliquer la difficulté d'obtenir avec un bon contraste des radiographies de régions très épaisses, à cause du voile produit au développement, l'auteur a cherché si ce voile ne provenait pas de la diffusion des rayons par les divers accessoires : il a pu faire en deux minutes de pose des clichés non seulement sous l'influence des rayons diffusés par les supports, murs, etc., mais par le corps humain (sujet ou opérateur).

Il y a donc lieu de prendre toutes sortes de précautions pour que seul le sujet opéré soit soumis à cette diffusion qu'on tâchera d'ailleurs d'atténuer à l'aide de diaphragmes métalliques.

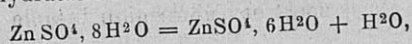
C. CHÉNEVEAU.

CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE

Lois des actions chimiques. — *Action de l'ammoniaque concentrée sur l'iodure de mercurédiammonium.* — M. FRANÇOIS (C. R., t. 130, p. 332). — La formation de l'iodure de dimercurammonium résulte de l'action des solutions concentrées d'ammoniaque sur l'iodure de mercurédiammonium, HgI_2 , 2AzH_3 . Cette action est limitée et réversible. Au moment de l'équilibre, un volume déterminé de liqueur ammoniacale contient une quantité d'iodure d'ammonium libre constante pour une température donnée et pour une concentration donnée de l'ammoniaque.

Sur l'inversion des sulfates hepta- et hexahydraté de zinc dans la pile de Clark. — H. T. BARNES (Phys. Ch., vol. IV, p. 1). — Recherches relatives au changement d'hydratation du sulfate de zinc.



qui se produit vers 39°. Il résulte des résultats expérimentaux que l'on trouvera au mémoire original que ce point de transformation d'un hydrate dans l'autre est 39°9; l'auteur donne les formules exprimant la solubilité de chaux des hydrates de sulfate de zinc en fonction de la température.

Le point de fusion de l'hydrate de chloral. — C. G. L. WOLF (Phys. Ch., vol. IV, p. 21). — L'hydrate de chloral n'existe que sous une modification; les différences observées entre le point de fusion sont dues à un

phénomène de dissociation, et non à la présence des deux formes. Le point de fusion de l'hydrate de chloral non dissocié est environ 72°. Le point triple stable pour l'hydrate de chloral et les produits de dissociation est environ 47°.

Le cinétique des réactions avec les actions secondaires. — R. WEGSCHEIDER (*Z. Phys. Ch.*, t. 30, p. 593).

Solutions. — *Relation entre le goût des sels acides et leur degré de dissociation.* — L. KAHLBERG (*Phys. Ch.*, vol. IV, p. 33). — L'auteur a étudié le goût d'un certain nombre de sels de sodium dérivés des acides organiques bibasiques, et celui des sels acides de l'acide citrique, dans le but d'apporter quelque lumière dans la théorie de la dissociation électrolytique. On sait, en effet, qu'on attribue le goût acide aux ions hydrogène, et que son intensité varie avec la concentration des ions hydrogène dans la solution.

La température de congélation vraie et apparente; les méthodes cryoscopiques. — M. WILDERMANN (*Z. Phys. Ch.*, t. 30, p. 577). — Il ressort principalement de la discussion scientifique de la méthode le fait suivant : chaque expérimentateur ayant un instrument très exact pour la mesure des températures, et les sources d'erreurs inhérentes à la méthode étant évitées, les résultats obtenus par les différents savants ne sont pas concordants et sont atteints par suite de l'équilibre d'un système hétérogène avec des erreurs plus ou moins grandes.

Théorie de la diffusion. — O. WIEDEBURG (*Z. Phys. Ch.*, t. 30., p. 586).

La pression osmotique des solutions concentrées. — THOMAS EWAN (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 32). — Une solution idéale est caractérisée par le fait qu'aucune chaleur n'est dégagée ni absorbée par la dilution; il ne doit pas y avoir non plus de changement de volume. L'auteur s'est proposé de déterminer la loi reliant la pression osmotique et la concentration, la loi pour les solutions idéales en étant la limite. Il a étudié les solutions aqueuses de sucre de canne: ce sont les résultats obtenus qui font l'objet du mémoire.

Dissociation électrolytique de certains sels dans les alcools méthylique et éthylique, mesurée par l'ébullioscopie. — HARRY C. JONES (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 114). — L'auteur décrit l'appareil qu'il emploie et donne les résultats qu'il a obtenus en étudiant certains sels de potassium, de sodium et d'ammonium dissous dans les alcools méthylique et éthylique.

La loi de dilution. — W. BANCROFT (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 188). — L'auteur propose la formule

$$K = C_i^n : C_s$$

C_i étant la concentration de la portion dissociée et C_s celle du sel non dissocié. Les formules proposées par Ostwald pour les faibles électrolytes

et par Van 't Hoff pour les forts électrolytes n'en sont que des cas particuliers.

Sur le changement de force des acides faibles par addition de sels. — S. ARRHENIUS (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 197). — L'auteur a étudié les acides formique, acétique et phosphorique. Vraisemblablement la loi donnée par la formule d'Ostwald pour les solutions étendues est rigoureusement exacte pour peu de corps; elle est très approchée pour les acides et les bases faibles; les écarts augmentent avec la constante de dissociation des acides et des bases, et sont maxima pour les corps fortement dissociés (sels, acides et bases fortes).

Solubilité de l'acétate d'éthyle dans les solutions salines aqueuses. — H. EULER (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 360). — La solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau diminue avec les sels dissous, et si l'on range les sels d'après la grandeur de la diminution de solubilité on a le même ordre qu'avec les gaz. L'abaissement de solubilité des sels et de certains électrolytes faibles peut trouver son explication dans la contraction de volume du solvant.

Propriétés générales des corps. — *Les points d'ébullition minima et les compositions des vapeurs.* — J.-H. PETTIT (*Phys. Ch.*, vol. III, p. 349). — L'auteur a appliqué la théorie de Bancroft aux nombres trouvés jusqu'ici: elle a été vérifiée dans chacun des cas examinés. Il a déterminé la courbe de la composition vapeur pour l'acétone et l'alcool méthylique. Il termine en montrant quels peuvent être l'efficacité d'une distillation fractionnée et l'intérêt de l'application de la théorie à la pratique du laboratoire.

Sur l'explosion du chlorate de potasse. — BERTHELOT (*C.-R.*, t. 129, p. 926). — Le chlorate de potasse est un composé endothermique, et cependant il n'est pas classé parmi les corps explosifs. L'auteur a reconnu qu'on peut le faire détoner, sous la pression ordinaire, en vase ouvert et dans un gaz inerte. La présence d'un corps combustible, même en petite quantité, concourt à déterminer d'une manière plus prompte et plus facile l'explosion du chlorate lui-même. A l'occasion de cette note, M. Berthelot rappelle l'explosion récente de 156 tonnes de ClO_3K embarillé dans des tonneaux de bois, à la fabrique nommée *Kurtz Chemical Works* de la *United Alkali Co. Ltd.*, au bourg de Sainte-Hélène (Londres).

Sur la phototropie. — W. MARCKWALD (*Z. Phys. Ch.*, t. 30, p. 130). — L'auteur propose ce nom pour désigner les changements d'état que subissent les corps sous l'action de la lumière. Il étudie cette action sur un certain nombre de composés organiques.

Sur les réfractions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique de quelques alcoylcamphres. — HALLER et P. TH. MULLER (*C.-R.*, t. 129, p. 1005). — Il faut attribuer à la même cause l'exaltation de la réfraction, de la dispersion et du pouvoir rotatoire des combinaisons du camphre avec les aldéhydes aromatiques, toutes ces molécules renfermant

un groupement éthylénique unilui-même au noyau benzénique. Les auteurs donnent les résultats numériques relatifs à quelques dérivés.

Changement de couleur des corps éclairés. — H. BILTZ (*Z. Phys. Ch.*, t. 30, p. 527).

Sur la nature des émulsions des corps gras. — F. G. DONNAN (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 42). — L'auteur se propose d'établir une théorie rationnelle des phénomènes d'émulsion, et il donne à ce sujet les résultats de quelques mesures qu'il a effectuées.

Nitration de l'acide benzoïque et de ses éthers méthylé et éthylé. — A. F. HOLLEMAN (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 79). — Recherches systématiques sur le mode de nitration de l'acide benzoïque, relativement à la formation des dérivés ortho, métha et para, et sur l'influence de la température.

Influence des catalyseurs dans l'oxydation des solutions d'acide oxalique. — JORISSEN et TH. REICHER (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 142). — Nombreux résultats numériques obtenus, soit en présence de divers sels métalliques (manganèse, cérium, chrome, fer, etc.), soit sous l'action de la lumière diffuse, de la lumière solaire, soit dans l'obscurité.

Solution de l'argon et de l'hélium dans l'eau. — TADENOZ ESTREICHER (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 176). — Les mesures ont été faites de 0° à 50°. Pour l'argon, le coefficient d'absorption varie de 0,0578 à 0,02567; pour l'hélium, de 0,015 à 0,01404.

Recherches sur l'absorption. — VRIENS (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 230).

Ferments inorganiques. — Catalyse du platine et dynamique chimique de l'eau oxygénée. — BREDIG et MULLER de BERNECK (*Z. Phys. Ch.*, t. 31, p. 258). — Très long mémoire dans lequel les auteurs donnent un historique des théories se rapportant aux réactions catalytiques. Ils étudient spécialement la décomposition de l'eau oxygénée sous l'influence du platine.

Réduction électrolytique du chlorate de potassium. — A. L. VOEGE (*Phys. Ch.*, vol. III, p. 577). — L'action est plus grande en solution acide qu'en solution alcaline; le degré de réduction varie avec le métal employé comme électrode, étant plus grand avec le zinc qu'avec le cadmium et plus grand avec le cadmium qu'avec le platine. Avec le zinc et le platine, la réduction augmente avec une diminution de la densité du courant. L'accroissement de température de l'électrolyte facilite la réduction.

La réduction dépend beaucoup de la concentration de l'acide sulfurique employé. Une diminution de l'intensité du courant favorise le phénomène.

Le zincate de potassium est formé à la cathode par une réaction secondaire de l'hydrate de potassium formé électrolytiquement sur le zinc; l'hydrogène en résultant agit comme réducteur.

Avec les électrodes en cuivre, la réduction électrolytique est probablement moindre qu'avec des électrodes en zinc.

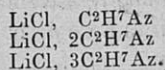
O. BOUDOUARD.

CHIMIE ORGANIQUE

Série grasse. — *Chaleur de neutralisation et acidimétrie de l'acide cacodylique.* — H. IMBERT (C.-R., t. 129, p. 1244).

Oxydation biochimique du propylglycol. — KLING (C. R., t. 129, p. 1252). — L'auteur avait déjà indiqué l'influence de la bactérie du sorbose sur le propylglycol, il montre dans la note que ce produit d'oxydation est de l'acétal $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CH}^2.\text{OH}$.

Combinaison du chlorure de lithium avec l'éthylamine. — BONNEFOI (C. R., t. 129, p. 1257). — L'éthylamine forme avec le chlorure de lithium trois composés.



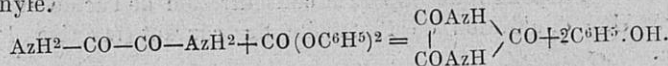
Sur l'oxydation manganique des acides citrique et malique. — DENIGÈS (C.-R., t. 130, p. 32). — Par oxydation à l'aide du permanganate de potassium, l'acide citrique passe à l'état d'acide acétone dicarbonique; dans ces conditions, l'acide malique fournit de l'acide oxalacétique $\text{HOCO}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{COOH}$.

De l'acidimétrie. — H. IMBERT et ASTRUC (C.-R., t. 130, p. 35). — Influence aux indicateurs colorés des diverses fonctions chimiques.

Sur la rhamminase et la xanthorammine. — CH. et G. TANRET (Bull. Soc. Chim., 3^e série, t. 21, p. 1073; voir *Rev. Phys. et Chim.*, 4^e année, p. 29). — Le glucoside des graines d'Avignon est dédoublé sous l'influence d'un ferment que les auteurs étudient dans la note; ce ferment fournit principalement le rhamminose; ils le désignent sous le nom de rhamminase.

Sur la fixation du sulfite acide de sodium sur les doubles liaisons. — H. LABBÉ (Bull. Soc. Chim., 3^e série, t. 21, p. 1077). — La fixation d'un radical SO^3MH (M métal alcalin) sur une double liaison $\text{CH}=\text{CH}$ pour donner, soit $-\text{CH}(\text{SO}^3\text{M})-\text{CH}^2$ ou $\text{CH}^2-\text{CH}(\text{SO}^3\text{M})-$ est restée peu étudiée; des nouvelles expériences entreprises, il résulte que le phénomène est réglé par trois facteurs principaux: le genre du composé, sa fonction caractéristique, sa solubilité dans le milieu aqueux.

Sur un mode de synthèse de l'acide parabanique. — CAZENEUVE (Bull. Soc. Chim., 3^e série, t. 21, p. 1080). — Réaction de l'oxamide sur le carbonate de phényle.



Sur la miellée de l'Évonymus Japonica. — L. MAQUENNE (Bull. Soc. Chim., 3^e série, t. 21, p. 1082). — Miellée riche en dulcité.

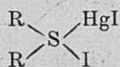
Sur des réactions nouvelles des bases indoliques et des corps albuminoïdes. — GNEZDA (Bull. Soc. Chim., t. 21, p. 1091; voir *Rev. Phys. Ch.*, 3^e année, p. 420).

Sur les malates et les tartromalates. — CH. ORDONNEAU (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 23, p. 9).

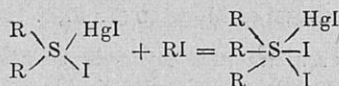
Sur le benzoylfurfurane. — R. MARQUIS (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 23, p. 32; voir *Rev. Phys. Chim.*, 3^e année, p. 420).

Formation de l' α et de la β acrose en partant de l'aldéhyde glycolique. — H. JACKSON (*Chem. Soc.*, t. 77, p. 129). — Fenton et l'auteur ont montré autrefois que si on traite par une solution étendue de chaux l'aldéhyde glycolique, préparée à l'aide de l'acide dihydromaléique, il se forme un produit de condensation donnant un osazone identique avec le β -acrosazone de Fischer. L'auteur a trouvé depuis qu'il se forme également, dans cette réaction, des quantités notables d' α -acrose.

Action des iodures alcooliques sur les composés de l'iodure de mercure avec les mercaptans. — S. SMILES (*Chem. Soc.*, t. 77, p. 161). — En solution dans l'alcool ou dans l'acétone, les mercaptans s'unissent avec l'iodure de mercure pour donner des composés de la forme R^2SHgI^2 ; leur constitution doit être représentée ainsi :



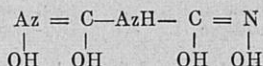
Les iodures alcooliques réagissent sur ces corps pour donner des composés dans lesquels le soufre doit fonctionner comme élément hexavalent :



Les auteurs ont préparé un certain nombre de dérivés qui répondent à ces formules.

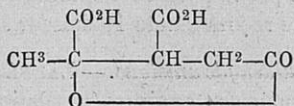
Purification des osazones. — CARL NEUBERG (*Ber.*, t. 32, p. 3384).

Action du bioxyde d'azote sur le mercuréthyle. — BAMBERGER et IENSBULLER (*Ber.*, t. 32, p. 3546). — Les auteurs ont obtenu un acide très instable



Sur les dérivés acétylés des thiourées aromatiques. — HUGERSHOFF (*Ber.*, t. 32, p. 3644).

Action de l'acide nitrique sur les acides gras contenant le groupe isopropyle. — J. BREDT et KERSHEW (*Ber.*, t. 32, p. 3461). — La réaction dure quinze jours. Les auteurs ont étudié les acides térébique et pimélique qui ont donné l'acide β - γ dicarboxyvalerolactique



Sur l'arabinose. — A. WOHL (*Ber.*, t. 32, p. 3666). — L'auteur a étudié la rétrogradation du tétrose qui a fourni la g.érythrose.

Série aromatique. — Recherches sur la tautomérie de l'acide benzoylebenzoïque. HALLER et GUYOT — (*C.-R.*, t. 129, p. 1213).

La formule de cet acide est de la forme $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO.C^6H^5 \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}$.

Sur le tétraméthylamidodiphényléthane. Sur quelques dérivés de la leucobase $C^{18}H^{24}Az^2$. — TRILLAT (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 23, p. 48).

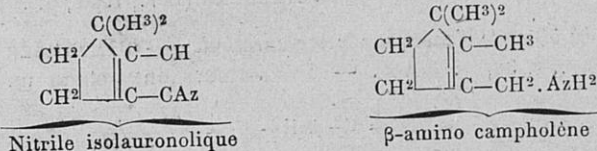
Action de l'acide nitreux sur la leucobase $C^{18}H^{24}Az^2$. — TRILLAT (*C.-R.*, t. 129, p. 1242; *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 23, p. 24). — Sur une base de la forme $CH.CH^3 = [C^6H^4Az(CH^3)_2]^2$ l'acide nitreux a pour résultat de scinder la molécule de la combinaison



en donnant au moins une molécule de paranitrodiméthylaniline; l'acide nitreux agit pour donner des dérivés nitrés.

Sur la préparation des carbazides. Action des hydrazines sur les carbonates phénoliques. — CAZENEUVE et MOREAU (*C.-R.*, t. 129, p. 1254).

Sur quelques amines renfermant le noyau du camphre. — G. BLANC (*C.-R.*, t. 130 p. 38). — Si la relation qui relie l'acide isolauronolique à l'acide β -campholénique est du même ordre que celle qui relie l'acide benzoïque à l'acide phénylacétique, la réduction du nitrile isolauronolique doit fournir une base identique au β -amino-campholène.



Malheureusement le nitrile conduit à la base $C^9H^{15}CH^2AzH^2$ et le β -amino-campholène n'a pu être réduit. L'auteur étudie ensuite le produit de réduction du nitrile qu'il nomme dihydroisolauronamine.

Allotropie de la benzophénone. — O. DE CONINCK (*C.-R.*, t. 130, p. 40).

Sur la saponification du benzonitrile. — CH. RABAUT (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 24, p. 1075). — La saponification du benzonitrile s'obtient avec un excellent rendement par la potasse étendue, il est inutile d'ajouter de l'eau oxygénée comme le recommande Radziszewski.

Sur la préparation de l'aldéhyde anisique. — LABBÉ (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 24, p. 1077). — La méthode de Cannizaro (oxydation de l'anéthol par l'acide

nitrique) donne de faibles rendements ; en opérant de la façon suivante, l'auteur obtient 70 % de la théorie. 1 partie d'anéthol est dilué dans 2 parties d'acide acétique cristallisable dans un ballon spacieux et l'on fait couler 3.5 parties d'acide azotique 14°B. Après une vive réaction on chauffe une demi-heure pour achever l'oxydation.

Genèse des constituants terpéniques de l'essence de bergamote. — CHARABOT (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 21, p. 1083). — Durant la maturité du fruit, l'huile essentielle se modifie de la façon suivante : les acides libres diminuent légèrement, l'acétate de linalyle augmente, le linalol libre diminue d'une façon sensible ainsi que la proportion de bergaptène tandis que la masse des terpènes s'accroît.

Sur quelques chloranisidines et m-chloranisol. — F. REVERDIN et F. ECKHARD (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 23, p. 15).

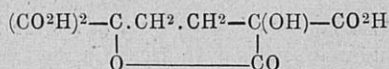
Action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine sur la dithiobenzoylacétone. — VAILLANT (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 23, p. 36).

Sur les essences de géranium. — JEANCARD et SATIE (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 23, p. 37). — Comparaison des essences de diverses provenances au point de vue des propriétés physiques et de leur teneur en éthers.

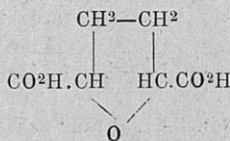
Sur le dibromobutane tétracarbonate d'éthyle. Synthèse de l'acide tétrahydrofurfurane 2-5 dicarbonique. — B. LEAN (*Chem. Soc.*, t. 77, p. 103). — L'éther butane tétracarbonique réagit facilement en solution chloroformique avec le brome avec formation d'éther *αδ* dibromé.



Celui-ci, hydrolysé par la baryte, fournit le dioxyacide qui donne facilement la lactone.



Cette lactone, chauffée en tube scellé avec de l'eau à 150° donne, avec perte d'acide carbonique, le composé

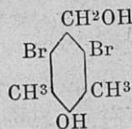


Sur les dérivés nitrés des azo, azoxy et hydrazobenzols. — WERNER et STIARNY (*Ber.*, t. 32, p. 3256).

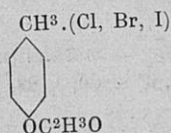
Sur une série de dérivés de l'acide naphthalique. — ANSELM et ZUCHMAYER (*Ber.*, t. 32, p. 3283).

Sur l'alcool dibromo.p.oxymésitylique. — AUWERS et TRAUN (*Ber.*, t. 32,

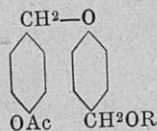
p. 3309). — Par l'action de l'acétone aqueuse sur le menthol tribromé on obtient deux produits, l'un fondant à 190°, l'autre à 252°. Le premier par la chaleur donne le deuxième en perdant H²O. Sa formule est d'après les auteurs



Éthers phénylbenzyliques substitués. — AUWERS, TRAUN et WELDE (*Ber.*, t. 32, p. 3317). — La réaction de l'éthylate de sodium sur les bromures acétylés de forme

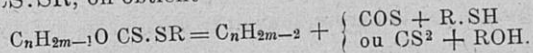


donne des corps bien cristallisés à deux noyaux benzéniques. Ils n'ont pas la forme stilbénique, car KOH alcoolique au lieu d'oxytilbène donne des éthers du p. phénolalcool



Les auteurs ont étudié le dibromo.p.oxypseudocumyle bromé acétylé.

Nouvelle méthode de préparation de carbures non saturés. — L. TSCHUGAEFF (*Ber.*, t. 32, p. 3332). — Si l'on distille un éther xanthogénique $\text{C}_n\text{H}_{2m-1}\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}$, on obtient



Sa décomposition est facile, les produits purs et les rendements bons. On obtient un résultat analogue, mais avec mauvais rendement avec les dérivés dixanthogéniques. L'auteur propose son point de départ : le menthylxanthogène sodé en dissolvant Na dans une solution bouillante du menthol dans le toluol, puis ajoutant de l'éther et du sulfure de carbone.

BASS-BLANC-MOLINIÉ.

Teinture. — *Progrès réalisés dans l'étude des phénomènes de la teinture.* — M. WAHL (*suite et fin*¹). (*Mon. Scient.*, 1900, p. 65.)

2° *Teinture des fibres végétales.* — L'auteur passe en revue les différentes propriétés chimiques de la cellulose; il aborde ensuite la teinture du coton non mordancé par les colorants directs dont le rouge Congo peut être considéré comme le type.

Dans son premier article, l'auteur a exposé la théorie de O. N. Witt qui consiste à considérer la teinture comme une dissolution de corps solides.

¹ *Rev. Phys. Ch.* janvier 1900.

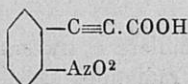
Dans le présent article, l'auteur examine en particulier la théorie de O. C. Weber, dans laquelle la teinture est encore considérée comme un phénomène de dissolution; le solvant n'est plus la fibre elle-même, mais bien les liquides que ses cellules renferment, c'est-à-dire que la teinture n'est autre qu'un phénomène de diffusion; O. C. Weber montre, à l'appui de sa théorie, que les colorants directs ont d'autant plus d'affinité pour le coton que leur pouvoir diffusif est plus petit. Les résultats de Weber ont été confirmés analytiquement par Gnehm et Röhthels.

La teinture apparaît ainsi comme un phénomène d'ordre physique. Weber fait remarquer que, cependant, il est des cas où la nature chimique de la cellulose entre en jeu, et alors le coton joue le rôle de substance faiblement acide.

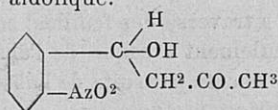
Enfin l'auteur cite les travaux de Möhlau et Léo Vignon sur la teinture directe du coton par les sels de benzidine. Les résultats obtenus par ces deux savants sont en contradiction avec ceux obtenus par Green et Lévy.

En résumé, et en ce qui concerne la teinture du coton, beaucoup de points sont encore obscurs. Bien des expériences sont encore à faire pour jeter quelque clarté sur ce domaine.

Matières colorantes. — *Sur l'industrie de l'Indigo synthétique.* — M. EMILIO NOELTING (*Rev. mat. col.*, 1900, p. 67). — M. Nœlting décrit d'abord sommairement l'état actuel de la production et de la préparation de l'indigo naturel; ensuite il passe en revue les différentes synthèses et les premiers essais de fabrication de ce colorant. Parmi les différentes synthèses réalisées par von Beyer, l'une d'elles a été employée pendant quelque temps; elle repose sur la réduction de l'acide orthonitrophénylpropiolique.

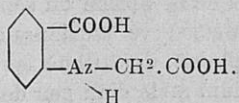


Une autre, la plus simple, consiste à traiter un mélange d'acétone et d'orthonitrobenzaldéhyde par la soude caustique; il se forme d'abord un produit de condensation aldolique.



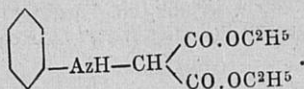
que l'alcali transforme facilement en indigo et acide acétique. La préparation difficile et onéreuse de la benzaldéhyde *o*-nitrée avait jusqu'à présent empêché le procédé de Beyer d'entrer dans une voie industrielle.

D'autre part la Badische Anilin et Soda Fabrik est parvenue à produire de l'indigo synthétique en concurrence avec le produit naturel. Le procédé employé s'appuie sur le brevet Heumann, concernant la fusion alcaline de l'acide phényl-glycide ortho-carbonique.



Ici encore c'est la préparation de la matière première l'acide *o*-amido-benzoïque, qui a été la grosse difficulté.

En terminant, l'auteur cite la récente synthèse de Blank (*Ber*, 31, p. 1812), qui repose sur la préparation de l'acide indoxylrique à l'aide de l'éther diéthylnilido-malonique.



F. MUTTELET.

CHIMIE BIOLOGIQUE

L'assimilation chlorophyllienne dans la lumière solaire qui a traversé des feuilles. — ED. GRIFFON (*C.-R.*, t. 129, p. 1276). — M. Timirjzefï a montré que la lumière blanche est incapable, quelle que soit son intensité, de provoquer dans des tissus verts le phénomène de l'assimilation du carbone, si elle a traversé auparavant une dissolution de chlorophylle. Il était intéressant de voir ce que devient la fonction assimilatrice quand la lumière a traversé une ou plusieurs feuilles.

L'auteur a fait cette étude et est arrivé aux conclusions suivantes :

I. — Derrière une seule feuille, il y a toujours décomposition d'acide carbonique.

II. — Derrière deux feuilles, dans les mêmes conditions de milieu, il y a généralement dégagement d'acide carbonique. Cependant dans ce cas, la lumière permet encore la décomposition de ce gaz, mais la respiration l'emporte sur l'assimilation.

III. — Le passage de la lumière à travers une seule feuille affaiblit notablement la force vive des radiations utiles à la fonction chlorophyllienne.

IV. — Les résultats précédents varient si l'on change les conditions de température et d'éclaircissement.

V. — Quand la lumière a traversé des feuilles, son pouvoir assimilateur se trouve abaissé, non seulement à cause de l'absorption des radiations par la chlorophylle, mais encore par suite de l'absorption due aux parties incolores, membranes et surtout protoplasme.

Sur les ferments solubles produits, pendant la germination, par les graines à albumen corné. — EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C.-R.*, t. 130, p. 42; voir *Rev. Phys. Ch.*, 4^e année, p. 88).

Sur une fibrine cristallisée. — L. MAILLARD (*C.-R.*, t. 130, p. 192). — M. Maillard rappelle qu'il a constaté l'existence de granulations cristallines et très proches parentes de la fibrine du sang dans un dépôt formé spontanément dans le sérum conservé plusieurs années, et que M. Dzerzowski, combattant cette opinion, a attribué les portions cristallisées du dépôt à du palmitate de calcium mêlé d'un peu de stéarate.

Les motifs invoqués par M. Dzierzowski pour établir l'absence totale de cristallisation dans les grains fibreux n'ayant pas semblé suffisants à l'auteur, il a repris la question et a constaté en étudiant la substance cristalline au microscope polarisant qu'il existe bien une fibrine à précipitation lente et régulière à côté d'aiguilles de palmitate de calcium et que cette fibrine atteint, sinon les contours géométriques des grands cristaux, du moins la structure et les propriétés physiques qui caractérisent l'état cristallin.

De la multiplication de levures, sans fermentation, en présence d'une quantité limitée d'air. — A. ROSENSTIEHL (C.-R., t. 130, p. 195). — Pasteur a montré que les fonctions vitales des levures se manifestent dans les milieux sucrés de deux manières différentes : elles se multiplient si l'air a librement accès, sinon elles provoquent la fermentation. Or, M. Rosenstiehl a observé dans le cidre plusieurs cas de multiplication de la levure, sans dégagement d'acide carbonique, dans des conditions d'aération restreinte, où le contraire aurait dû se produire.

Afin d'expliquer le fait, il a employé des levures retirées du cidre en fermentation par deux séparations consécutives effectuées dans du moût de pommes, stérile, épaissi, soit à la gélatine, soit à la gélose et coulé en plaques.

Les colonies mettent très bien en fermentation un moût artificiel, et après deux ou trois cultures font fermenter le jus de pommes. Ce dernier ne fermente plus si les colonies sont prises directement sur plaques.

La cause de cette vitalité déprimée est due au tannin de la pomme ou à une substance analogue, comme le démontre nettement l'auteur.

En effet, dans un jus contenant assez de gélatine pour précipiter tout ce qui est précipitable, la fermentation se déclare aussitôt, mais si la gélatine est en excès le précipité se redissout, et on voit dans le liquide se former de belles colonies sans dégagement de gaz.

M. Rosenstiehl montre en outre que l'azote de la gélatine ne joue aucun rôle dans le phénomène, et il conclut en disant que des deux modes d'activité constatés par Pasteur, c'est la faculté de la reproduction qui s'éteint en dernier, quand on affaiblit la vitalité d'une levure.

Localisation, élimination et origines de l'arsenic chez les animaux. — ARMAND GAUTIER (C.-R., t. 130, p. 284). — M. Armand Gautier a recherché l'arsenic dans tous les organes des animaux au moyen de sa méthode qui lui permet de déceler $\frac{1}{200}$ de milligramme d'arsenic. Il a constaté qu'il n'existe pas dans tous les organes, mais seulement dans ceux énumérés au tableau ci-après et qui sont rangés d'après leur richesse décroissante en arsenic.

Arsenic en milligrammes pour 100 grammes d'organes frais.

Glande thyroïde.....	0 ^{msr} ,75
Glande mammaire.....	0 ^{msr} ,13
Cerveau.....	Quantité très variable ou nulle.
Thymus.....	Quantité très sensible, non dosée.

Poils, cheveux et cornes.....	} Traces décroissantes.
Peau.....	
Lait.....	
Os.....	

L'arsenic pénètre dans l'organisme, selon l'auteur, grâce à certains végétaux tels que : le navet, le chou, la pomme de terre, et probablement quelques céréales poussées sur les terrains plus ou moins pyriteux et qui fournissent des traces d'arsenic.

Ce métalloïde s'éliminerait par les poils et la peau.

Au point de vue médico-légal, l'auteur insiste sur ce fait que l'arsenic n'existe pas à l'état normal dans les organes généralement utilisés pour sa recherche en cas d'empoisonnement (muscles, foie, rate, reins, etc.).

Sur l'individualité de la séminase, ferment soluble secrété par les graines de légumineuses à albumen corné pendant la germination. — ÉMILE BOURQUELOT ET H. HÉRISSEY (C.-R., t. 130, p. 340). — Les auteurs ont cherché si les graines des légumineuses à albumen corné qui secrètent en germant des ferments solubles susceptibles d'hydrolyser les hydrates de carbone qui constituent en grande partie les albumens cornés étaient seules à jouir de cette propriété, et si on ne la retrouverait pas dans les graines à albumen amylicé.

Or; la diastase de l'orge germé agit rapidement sur l'amidon et très lentement sur l'albumen de caroubier; le produit fermentaire retiré du Fenugrec au contraire, hydrolyse lentement l'amidon et rapidement l'albumen, Il en est de même si on remplace le Fenugrec par la Luzerne.

Pour interpréter ces faits, les auteurs admettent que les graines germées de Fenugrec et de Luzerne contiennent, outre une petite quantité de diastase, une proportion beaucoup plus grande d'un ferment particulier, agissant sur les hydrates de carbone des albumens cornés des légumineuses. Ce dernier ferment serait donc une espèce que MM. Bourquelot et Hérissé propose d'appeler *séminase*.

H. HENRIET.

CHIMIE AGRICOLE

Sur une maladie des raisins des vignes du Caucase. — PRILLIEUX et DELACROIX (C.-R., t. 130, p. 298).

Utilisation par les plantes de la potasse dissoute dans les eaux du sol. — TH. SCHLOESING FILS (C.-R., t. 130, p. 422). — Etude analogue à celle effectuée précédemment par l'auteur sur l'acide phosphorique. Les plantes peuvent s'alimenter en potasse aux dépens de solutions qui n'en renferment que quelques millièmes et qui sont prélevés sur le stock énorme d'alcali assimilable non dissous; le transport en est très faible, mais incessant.

Recherches sur la digestion des réserves dans les graines en voie de germina-

tion et leur assimilation par les plantules. — M. MAZÉ (*C.-R.*, t. 130, p. 424). — En étudiant la germination des graines oléagineuses, l'auteur a trouvé qu'elles sont capables de transformer un groupement CH^2 en groupement alcoolique CHOH , par fixation d'oxygène.

Sur la culture des lupins bleus. — P.-P. DEHÉRAIN et E. DEMOUSSY (*C.-R.*, t. 130, p. 465). — Les auteurs ont constaté que les lupins bleus ne peuvent utiliser seuls l'azote atmosphérique, quoique leurs racines soient munies de nodosités à bactéries; cependant certaines espèces peuvent provoquer la fixation de l'azote.

Recherches sur la génèse des composés de la série du menthol dans les plantes. — EUG. CHARABOT (*C.-R.*, t. 130, p. 518). — Les dosages de l'auteur lui ont montré que la proportion d'alcool combiné se développe avec les parties vertes et que la menthone augmente avec la formation des grappes florales, en même temps que diminue la richesse en menthol total.

Contribution   l'étude chimique de l'assimilation chlorophyllienne. Sur le premier produit d'organisation de l'acide phosphorique dans les plantes   chlorophylle avec quelques remarques sur le rôle physiologique de l'inosite. — S. SOSTERNAK (*Rev. gén. de Botanique*, t. 12, p. 5 et 65). — L'auteur admet d'après ses expériences et ses dosages que l'acide phosphoorganique déposé dans la graine est un produit d'addition de la formaldéhyde   l'acide phosphorique, c'est- -dire l'acide oxym thylphosphorique.

A. HÉBERT.

CHIMIE ANALYTIQUE

Le P rezol, nouvel indicateur pour l'alcalimétrie. — M. DUYK (*Bull. Soc. royale Ph. Bruxelles*, 1899, p. 327. — *Ann. Ch. analyt.*, 1899, p. 372). — Le nouvel indicateur préconisé par cet auteur est un produit végétal, l'acide pipitzaho ique ou p r zone, qui jouit de la propriété de former des sels fortement colorés en violet noirâtre. L'auteur le désigne, en tant qu'indicateur, sous le dénominateur de P rezol. Le végétal qui fournit cet acide, le *P rezia adnata*, est une plante qui croit en abondance au Mexique. L'acide pipitzaho ique est un corps solide, cristallisé, de couleur jaune-orange et d'odeur peu agréable. Il se ramollit vers 67-70  et se sublime   la température du bain-marie. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude; il se dissout au contraire fort bien dans l'alcool, l'éther, la benzine et dans les huiles. Il s'unit aux bases alcalines et aux oxydes métalliques en donnant des sels colorés en violet noirâtre. En solution dans l'eau les pipitzahoates alcalins, traités par un acide, fournissent un précipité jaune qui est de l'acide pipitzaho ique inaltéré.

M. Duyk recommande d'utiliser le P rezol comme indicateur, sous forme d'une solution alcoolique   5 ‰. C'est un indicateur très sensible, même pour les alcalis les plus faibles. Il donne dans l'eau distillée un mélange incolore ou très légèrement jaunâtre qui vire au rose tirant sur

le mauve en présence de la moindre trace d'alcali. Le virage s'effectue encore très distinctement, alors même que le degré de dissolution des liquides est porté à l'extrême; la chaleur n'exerce, du reste, aucune action sur le phénomène. Outre les alcalis fixes et volatils, les alcaloïdes influencent nettement l'indicateur.

Quant aux acides, leur action s'exerce également bien sur le Pérézol préalablement sensibilisé. La liqueur alcaline, de rose qu'elle était, passe sans transition à l'incolore. Les acides minéraux, l'acide carbonique même, et les acides organiques mono et polybasiques agissent ainsi; seul l'acide borique fait exception et il manifeste même à l'égard de l'indicateur des propriétés basiques; cependant s'il se trouve additionné de glycérine, il possède alors une action franchement acide.

Les sels minéraux, à acide fort, de même que les sels ammoniacaux, n'affectent pas l'indicateur, tandis que les carbonates, les bicarbonates, le borate, les acétates produisent le virage rose mauve. (R. Robine.)

Dosage du thallium à l'état de chromate. — PHILIPPE E. BROWNING et GEORGE P. HUTCHINS (*Z. anorg. Ch.*, 1899, 386). — La solution de nitrate de thallium est chauffée à 70°-80° C. après l'avoir rendue nettement alcaline par quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque ou de carbonate de potasse. A cette solution, on ajoute, avec précaution, du bichromate de potasse jusqu'à léger excès de ce dernier. Si l'on opère ainsi, on obtient un dépôt rapide de chromate. Lorsque la précipitation est complète et pendant que la solution est encore chaude, on filtre le chromate sur de l'amiante, on sèche sur une petite flamme et on le pèse. L'emploi du carbonate de potasse est plus recommandable que celui du carbonate d'ammoniaque.

On peut ainsi doser volumétriquement le thallium; dans ce cas, on ajoute un excès de solution de bichromate dont on connaît le titre, on dose ensuite la différence après la filtration et l'on peut ainsi calculer le thallium combiné à l'acide chromique. (R. Robine.)

Dosage du soufre dans les mattes, speiss, etc. — P. TRUCHOT (*Ann. Ch. analyt.*, 1899, p. 374). — On attaque 1^{er} de matte bien pulvérisée par 25^{cc} d'acide nitrique concentré, on chauffe rapidement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; on refroidit et l'on ajoute à deux reprises 1^{cc} de brome en chauffant après chaque addition pendant 5 minutes pour transformer le soufre en acide sulfurique.

On évapore ensuite presque à siccité au bain de sable, on reprend par 15^{cc} d'acide chlorhydrique, on fait bouillir, on étend à 250^{cc} environ au moyen d'eau distillée, on filtre et l'on précipite par le chlorure de baryum.

Cette méthode est applicable à tous les composés sulfurés, mettant facilement en liberté une partie de leur soufre à l'état métalloïdique sous l'influence des acides comme les pyrites, hyposulfites, etc.

Sur un nouveau procédé de dosage du cyanure de mercure. — E. VINCENT. (*J. Ph. Ch.*, 1899, p. 537). — L'auteur applique au dosage la décomposition du cyanure de mercure par la chaux iodée, il recueille d'une part le mercure

et d'autre part l'ammoniaque dégagée dans de l'acide sulfurique titré.

Ce procédé est intéressant surtout pour les oxycyanures commerciaux qui sont rarement purs et pour lesquels on obtient de très bons résultats par cette méthode.

Recherche des falsifications dans les superphosphates d'os. — H. LASNE. (*Ann. Ch. analyt.*, 1899, p. 361). — Dans un article très étudié l'auteur donne le moyen de reconnaître les falsifications. (Voir *Rev. Phys. Ch.*, 3^e année, p. 393 et 4^e année, p. 105.) Le résumé de ses conclusions est le dosage suivant : Recherche du plâtre au microscope; dosage de l'acide phosphorique d'acide de la chaux (les proportions de cette dernière par rapport à 100 d'acide phosphorique doit être de 129 à 134); dosage de l'alumine, du chlorure de calcium, du fluor, de l'azote total et de l'azote du résidu insoluble.

On peut aussi rechercher le manganèse, le nickel, le cobalt, l'acide titanique.

De l'ensemble des résultats obtenus on peut conclure avec certitude à la présence de phosphates autres que le superphosphate d'os.

Sur le dosage de l'oxyde de fer par réduction par l'hyposulfite et titrage à l'iode. — T. NORTON (*Chem. Repert.*, 1899, p. 262). — On dissout l'oxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, on évapore à consistance sirupeuse, on ajoute 800^{cc} d'eau pour 0^{gr}2 d'oxyde de fer, puis une goutte de sulfocyanure de potassium et de l'hyposulfite décime en excès (50^{cc} environ pour 0^{gr}2 d'oxyde); on laisse le liquide se décolorer complètement et l'on titre l'excès par l'iode décime.

Sur l'emploi de l'eau oxygénée en analyse quantitative. — C. FRIEHEIM et E. BRÜHL (*Z. analyt. Ch.*, 1899, 681). — D'après les auteurs, l'eau oxygénée, qui peut, dans certains cas, servir à doser certains oxydes métalliques, comme le manganèse par exemple, ne convient nullement pour la séparation de ce métal avec les métaux qui peuvent se rencontrer avec lui.

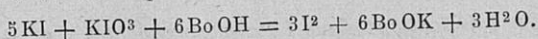
La séparation du cuivre et du manganèse par l'eau oxygénée n'est jamais complète, car le manganèse précipité entraîne toujours des quantités notables de cuivre, et d'autre part il reste dans la solution une certaine quantité de manganèse dans la solution. Il en est de même dans le cas du zinc et du manganèse, du nickel et du manganèse; dans ce cas particulier, il peut parfois rester jusqu'à 50 % du manganèse dans la solution.

Les auteurs ont surtout étudié le cas extrêmement intéressant du chrome mélangé à du manganèse, ou à du fer, ou de l'aluminium. Le chrome ne peut pas être quantitativement isolé du manganèse, le précipité de bioxyde de manganèse pouvant renfermer jusqu'à 20 % d'oxyde de chrome. De même la séparation du chrome et du fer n'est pas totale, on trouve toujours du chrome dans l'oxyde de fer obtenu. Dans le cas du chrome et de l'aluminium les remarques sont semblables.

(R. Robine.)

Sur une nouvelle méthode iodométrique de dosage de l'acide borique. —

CLEVELAND JONES (*Chem. Repert*, 1899, p. 262). — La méthode repose sur ce fait que par l'action de la mannite sur l'acide borique, il se forme un acide qui réagit quantitativement sur un mélange d'iodure et d'iodate; il se forme une quantité correspondante à l'acide métaborique BoOH .



On dissout le borate dans le moins d'acide chlorhydrique possible, on agite et on étend de façon à n'avoir que 0^{sr}100 d'acide borique pour 25 à 30^{cc} de solution. On neutralise presque complètement par de la soude l'acide chlorhydrique ajouté; on ajoute un mélange d'iodure et d'iodate de potassium. L'iode mis en liberté à ce moment ne correspond qu'à l'acide chlorhydrique. On décolore exactement par l'hyposulfite, on ajoute de la mannite (10 à 15^{gr} pour 50^{cc} de liquide), puis un excès mesuré d'hyposulfite titré, on additionne de nouveau de mannite et l'on titre après une heure l'hyposulfite en excès au moyen d'iode de teneur connue. La glycérine peut être employée en place de mannite.

Séparation volumétrique du zinc et du nickel. — JEDLICKA. (*Chem. Repert*, 1899, p. 256). — La solution contenant le zinc et le nickel exempte d'ammoniaque est précipitée à l'ébullition par du carbonate de soude et oxydée par de l'hypochlorite de soude, la liqueur restant alcaline.

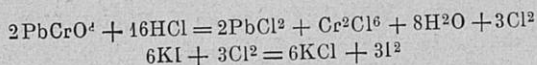
On filtre sur de l'amiante, on lave à l'eau bouillante, puis on met en suspension dans l'eau, on ajoute une quantité connue d'acide oxalique titré (demi-normal), on chauffe à 40-50° jusqu'à ce qu'on n'ait plus de flocons noirs; on porte à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique, on titre l'excès d'acide oxalique avec une solution de permanganate titré.

Méthode rapide pour l'examen des couleurs à base de chrome. — HARCOURT et ESSON (*The oil and colourman's Journal*, janv. 1900, p. 105). — D'après les auteurs, les différents chromates de plomb que l'on rencontre dans le commerce peuvent ainsi être classifiés :

- a) Chromate de plomb pur.
- b) Chromate de plomb naturel mélangé de sulfate.
- c) Chromate de plomb falsifié, généralement avec du gypse, du sulfate de baryte ou de l'alumine.

Comme la valeur d'une couleur à base de chromate de plomb dépend de la quantité de chromate qu'elle renferme, il est utile de pouvoir déterminer rapidement cette substance.

Le procédé indiqué par les auteurs repose sur les deux réactions suivantes :



On voit qu'à un équivalent de chromate correspondent trois équivalents d'iode. Cet iode est ensuite déterminé au moyen d'une solution d'hyposulfite de concentration connue.

Le mode opératoire est le suivant : on prend 1 ou 2^{gr} de substance sèche que l'on place dans un flacon bouché; on ajoute 50^{cc} d'une solution d'io-

dure de potassium à 20 % et 25^{cc} d'acide chlorhydrique pur. On laisse digérer le tout à la température de 50-60° C. On dose ensuite l'iode mis en liberté, qui est resté en solution grâce à l'excès d'iodure de potassium, au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude.

L'hyposulfite cristallisé à 5 molécules d'eau ayant pour poids moléculaire 248, on voit que 248 d'hyposulfite correspondent à 126,5 d'iode; comme 3 équivalents d'iode correspondent à un équivalent de chromate ou 323,5; il en résulte que

$$248 \text{ d'hyposulfite correspondent à } \frac{323,5}{3} \text{ de chromate.}$$

La solution d'hyposulfite employée est une solution normale à 24^{gr},80 de sel par litre; 1^{cc} contient donc 0^{gr},0248 d'hyposulfite correspondant à 0^{gr},01265 d'iode ou 0,0108 de chromate de plomb.

Cette méthode très rapide convient très bien pour les essais industriels et ne donne pas d'erreur allant au delà de 1 %. De plus, après cette opération par filtration du liquide ainsi obtenu, on peut directement déterminer la quantité de substances insolubles telles que les sulfates de plomb et de baryte qui sont insolubles et qui donnent de suite la proportion des substances ajoutées frauduleusement.

La solution d'hyposulfite qui sert à cette opération peut être, au préalable, titrée avec un poids donné de bichromate de potasse; elle peut être de plus conservée assez longtemps sans changement variable de son titre si l'on a eu soin d'ajouter un peu de soude caustique qui ne nuit en rien dans la marche des opérations. (R. Robine.)

Dosage électrolytique du manganèse contenu dans les minerais de manganèse. — ARTHUR HORN (Chem. News, 1900, p. 15). — La quantité de manganèse que l'on doit doser par l'électrolyse doit être très faible pour obtenir des résultats exacts et ne doit pas dépasser 0^{gr},03 de métal. La solution nitrique est placée dans une enveloppe en platine convenable et possédant une spirale en fil de platine que l'on met en contact avec la surface de la solution.

L'enveloppe et le fil de platine sont ensuite reliés aux pôles d'un élément Bunsen. Aussitôt que le courant passe, on élève la température et on la maintient autant que possible vers 60° C. La totalité du manganèse est précipitée au bout de 12 heures. Le bioxyde de manganèse ainsi obtenu est lavé soigneusement à l'eau, calciné et pesé à l'état d'oxyde salin Mn³O⁴. (R. Robine.)

Dosage de la matière grasse dans le lait. — LÉZÉ (Ann. Ch. analyt., 1899, p. 371). — L'auteur préconise la solution suivante pour doser rapidement la matière grasse. On dissout 8^{gr} de potasse dans un mélange de :

10^{cc} d'ammoniaque pure;

55^{cc} d'alcool éthylique;

15^{cc} d'alcool amylique, puis on complète à 100 avec de l'ammoniaque.

On emploie un ballon de 50 à 60^{cc} de capacité dont le col est gradué en cent. cubes et dixièmes. On y verse 36^{cc} de lait, puis 10^{cc} du mélange indiqué

plus haut, on chauffe au bain-marie bouillant pendant 10 à 15 minutes, on ajoute de l'eau chaude pour faire monter la matière grasse dans le col et on lit ensuite le volume à 40°. La densité à 40° étant de 0,9, on en déduit le poids en multipliant le chiffre trouvé par 100 et divisant par 4.

Analyse des colles fortes. Dosage de la gélatine. — RUFFIN (*Ann. Ch. analyt.*, 1899, p. 401). — L'auteur fait un examen critique des différentes méthodes proposées par le dosage de la gélatine; il donne la préférence à la méthode F. Jean qui consiste à additionner un poids connu de colle en solution d'un excès d'une liqueur titrée de tannin et à doser ensuite cet excès au moyen d'une liqueur d'iode. On fait une solution à 1 % de colle dans l'eau; on prélève 10^{cc} qu'on additionne de 10^{cc} d'une solution de tannin pur à 1 %, de 5^{gr} de chlorure de sodium et de 1^{gr} de bicarbonate de soude. On filtre, on lave à l'eau salée et l'on titre l'excès de tannin par de l'iode à 4^{gr} par litre en faisant des essais à la touche sur du papier amidonné.

Préparation et dosage du glycogène. — A. GAUTIER (*C.-R.*, t. 129, p. 701). — On divise grossièrement la matière et on la jette dans une fois et demie son poids d'eau bouillante; on l'en retire après 1/4 d'heure, on la pulvérise et on fait bouillir dans la même eau pendant 3/4 d'heure. On filtre sur toile, on lave à l'eau et l'on neutralise la liqueur filtrée. On fait bouillir pour concentrer à moitié, on en prend le dixième, on refroidit et l'on triture avec un mélange d'acétate neutre de mercure et d'acétate de potasse. On ajoute cette portion au reste du liquide, on laisse 12 heures en agitant de temps à autre et l'on filtre. La liqueur filtrée est rendue acide par l'acide acétique versée dans un volume égal d'alcool à 85° pour précipiter le glycogène; on lave à l'alcool à 40°, puis à 90° et enfin à l'alcool étheré. Après dessiccation dans l'air sec ou dans le vide on pèse. Si le glycogène n'était pas très pur on pourrait le redissoudre dans l'eau et le reprécipiter par l'alcool en présence de sel marin.

P. et G. MÉKER.

ÉLECTROCHIMIE

Appareils pour l'électrolyse des sels fondus. — A. BEADLE (*El. Rev.*, t. 46, pp. 83 et 127). — Étude des différents appareils proposés jusqu'à présent pour ce genre d'opération.

Diaphragme poreux. — J. HOLLAND et A. LAURIE (*Brev. ang.*, n° 5.200). — Mélange de ciment et d'anthracène ou de naphthaline; après la prise, le diaphragme est chauffé pour volatiliser le corps organique.

Anodes. — PARENT, HARGREAVES et STUBBS (*Brev. ang.*, n° 9.631). — Dispositif permettant de former de grandes électrodes par la réunion d'éléments de dimensions courantes en empêchant l'attaque des joints au moyen d'huile plus ou moins fluide.

Sur l'électrolyse du chlorure de potassium. — A. BROCHET (*C.-R.*, t. 130, p. 134). — En électrolysant une solution de chlorure de potassium en présence de chromate destiné à empêcher la réduction cathodique, on arrive à obtenir à froid une oxydation supérieure à 70 % de la théorie. On remarque que le chlore à l'état d'hypochlorite et l'électrolyse de l'eau croissent jusqu'à atteindre, à un certain moment donné, une valeur constante.

Dépôt électrolytique de cuivre d'une solution alcaline. — SH. COWPER-COWLES (*El. Rev.*, t. 46, p. 255). — Procédé employé par la Société des mines et fonderies de zinc de la Vieille Montagne pour déposer du cuivre sur des feuilles de zinc. Le cuivre étant déplacé par le zinc au contact de sa solution de sulfate, on emploie un bain alcalin composé de cyanure double de cuivre et de potassium additionné d'ammoniaque. Les feuilles sont d'abord passées dans une solution bouillante de carbonate de sodium, lavées à l'eau chaude, puis portées dans le bain d'électrolyse.

Sur un nouveau sulfure de molybdène cristallisé. — M. GUICHARD (*C.-R.*, t. 130, p. 137). — En chauffant au four électrique du bisulfure de molybdène, il y a formation de sesquisulfure et finalement de molybdène métallique. Au rouge dans la vapeur de soufre il redonne du bisulfure.

L'industrie de l'ozone. — M. OTTO (*Bulletin de la Société des ingénieurs civils*, 1900, p. 149). — Long mémoire de 70 pages où l'auteur donne successivement : la description de ses nouveaux ozoniseurs rotatifs destinés à agir sans diélectrique; le dosage de l'ozone par différents procédés : méthode à l'iode de potassium, méthode volumétrique, méthode optique, méthode baroscopique; l'emploi de l'ozone dans l'épuration ou la stérilisation des eaux, le traitement de corps solides ou liquides, la préparation de certains produits, etc.

Quelques considérations sur la production de l'ozone et son application à la stérilisation des eaux. — X. GOSSELIN (*Bulletin de la Société des ingénieurs civils*, 1900, p. 221). — Discussion sur l'emploi de l'ozone pour la stérilisation des eaux et sur les expériences effectuées à Lille par MM. Abraham et Marmier (Voir *Rev. Phys. Ch.*, 3^e année, p. 308).

Les industries électrochimiques et électrométallurgiques en 1899. — J. KERSCHAW (*El. Rev.*, t. 46, pp. 29, 40). — Dans cet article, l'auteur passe en revue les progrès réalisés, principalement au point de vue industriel, pendant l'année écoulée. Il constate qu'aucun nouveau procédé réellement important n'a été introduit dans le cours de cette année, qui a été marquée par la continuation du procès en contrefaçon intenté par la « Castner-Kellner Company » à la « Commercial Development Corporation » propriétaire des brevets Rhodin. Le jugement en appel a annulé celui de 1898 qui déclarait que les procédés Rhodin était une contrefaçon des procédés Castner-Kellner.

Alcalis et chlorure de chaux. — Le procédé Rhodin a été vendu à une Société américaine qui doit l'exploiter à Sault Sainte-Marie (Canada), le procédé Hargreaves-Bird est actuellement employé à Saint-Gobain et une

nouvelle usine est en construction à Middelich, le procédé Castner-Kellner se développe de plus en plus et l'usine de Weston-Point utilise actuellement 4.000 chevaux. Le procédé de la Société « Elektron » de Griesheim est celui dont les progrès sont les plus considérables ; il doit être utilisé dans dix usines dont quelques-unes sont encore en construction ; au cours de l'année l'« Allgemeine Elektrizitäts Gesellschaft » est devenue actionnaire pour la somme de 4 millions et demi.

Aluminium. — Bien que le nombre des usines soit constant, la production augmente continuellement par suite du développement de ces usines qui pourraient disposer actuellement de 26.000 chevaux ; seuls les procédés Héroult et Hall sont employés. Le fait principal de l'année a été l'emploi de l'aluminium pour la construction de lignes d'éclairage et de transport de force.

Carbure de calcium. — Le nombre des usines augmente continuellement, il y a actuellement 76 usines en marche et 17 en construction dans le monde entier (dont 21 en marche et 3 en construction pour la France).

Chlorates de potasse et de soude. — L'usine de Bay-City en Amérique a été achevée, ce qui porte à 9 le nombre des usines productrices de chlorate. (L'auteur oublie dans sa nomenclature l'usine de Cheddé qui est actuellement la plus considérable ; elle dispose actuellement de 10.000 chevaux sur lesquels au moins 6.000 sont employés à cette fabrication). Une violente explosion, qui a amené l'incendie et la destruction de l'usine de Saint-Helens, a montré que le chlorate de potassium était un produit réellement dangereux et que, ni le bois, ni aucune autre matière inflammable ne devrait être employée, soit pour la construction des magasins, soit pour l'emballage de ce produit.

Cuivre. — Le fait principal a été l'élévation considérable du prix du cuivre qui a atteint son maximum en mai, ce qui a amené la concurrence de l'aluminium dans la construction des lignes de transport de force. Actuellement 42 usines, dont 6 en France, fabriquent du cuivre électrolytique ; sur ce nombre, 36 font du raffinage proprement dit, 5 utilisent les procédés Elmore et Dumoulin pour la fabrication des tubes et plaques et une seule, celle de Papenburg en Allemagne, utilise le procédé Hœpfner pour le traitement d'un minerai.

Hypochlorites. — La préparation des hypochlorites électrolytiques pour le blanchiment de la cellulose et du coton se développe surtout en Allemagne, en France et en Russie. En Allemagne la production au moyen de l'appareil Kellner représente environ 700 chevaux, en outre l'appareil Vogelsang est utilisé dans 22 usines. Le procédé Wolf pour la désinfection des hypochlorites obtenus par l'électrolyse de l'eau de mer est employé à la Havane où une usine de 500 chevaux a été installée à cet effet.

Ozone. — Les progrès de l'ozone industriel sont excessivement lents, les essais d'applications ont surtout porté sur la stérilisation des eaux.

Zinc. — Parmi les procédés qui prennent le plus d'extension, il faut citer celui de Hœpfner utilisé dans plusieurs pays déjà et qui paraît donner de bons résultats. D'autres procédés sont également en exploitation, principalement en Allemagne.

A. BROCHET.

BIBLIOGRAPHIE

La fabrication de la porcelaine dure, par Marc LARCHEVÈQUE.

Les ouvrages traitant des questions industrielles ressemblent trop souvent à des ouvrages purement scientifiques; le traité de M. Larchevêque est loin de présenter ce défaut. Il est en effet conçu dans un esprit nettement industriel, et à chaque page se manifeste le souci qu'a eu l'auteur de donner des descriptions de procédés tels qu'ils sont réellement appliqués dans l'usine et des chiffres qui sont les résultats d'une longue suite d'expériences industrielles. Sans doute on aimerait à trouver plus développées certaines considérations théoriques d'application immédiate, par exemple celles qui sont relatives aux dilatations; mais c'est un exposé de l'industrie telle qu'elle se pratique actuellement en France que l'auteur a voulu faire; et il est le premier à constater et à déplorer que nos fabricants, toujours à la tête au point de vue du bon goût, se sont laissés distancer par leurs voisins dans l'étude des problèmes dont la solution rationnelle doit sortir du laboratoire.

Notons pour terminer que cet ouvrage a été l'objet d'un rapport élogieux de M. de Luynes à la Société d'Encouragement (1). Ch. Q.

Lexique des combinaisons du carbone, par M. RICHTER; 28 premiers fascicules parus. — H. Le Soudier, Paris, 1899.

Nomenclature des nombreuses combinaisons du carbone faite en se basant : 1^o sur le nombre d'atomes de carbone; 2^o sur le nombre des autres éléments. Les composés sont classés d'après leur formule brute, et un registre de noms accompagnés de formules permet de s'orienter en cas d'oubli de la formule brute. Les sources bibliographiques sont soigneusement indiquées, et la bibliographie est complète jusqu'à fin 1898 et pour le premier trimestre 1899. Pour la brièveté indispensable de l'ouvrage, les noms d'auteurs ont été supprimés. On trouve pour chaque corps, à la suite de la parenthèse bibliographique, une annotation renvoyant au traité de Beilstein (3^e édition); cette notice manque pour 8000 corps environ. Le lexique peut en somme être considéré comme la table des matières du traité de Beilstein, car il contient l'ensemble des combinaisons décrites dans ce traité (57000 environ).

Il n'est pas douteux que le *Lexique des combinaisons du carbone* rende de grands services à tous ceux qui s'occupent spécialement de chimie organique, en leur facilitant les recherches bibliographiques. O. B.

Les alliages métalliques, par Arthur H. HORN, directeur de l'École de Métallurgie « Birmingham and Midland Institute », traduction augmentée d'un appendice par O. BOUDOUARD, préparateur au collège de France. — G. Steinheil éditeur, Paris, 1900. Prix 10 francs.

Nous ne pouvons mieux faire pour la critique de ce livre que de citer le passage suivant extrait de la préface de M. H. Le Chatelier.

(1) *Bull. Soc. d'Enc.*, avril 1899.

« Le traité de M. Hiorns mérite une place spéciale en raison de l'expérience personnelle de son auteur. Vivant et travaillant à Birmingham dans un des principaux centres de fabrication des alliages, il a pu, tant par sa fréquentation des usines que par ses recherches de laboratoires, s'initier à bien des secrets d'une industrie restée jusqu'ici un peu mystérieuse. La précision des détails, la variété des formules contenues dans son ouvrage inspire à première vue une confiance dont nous avons pu contrôler le bien fondé sur différents points qui nous étaient plus particulièrement connus. Ce n'est certainement pas un ouvrage bien rédigé, il manque d'ordre, il est surchargé de répétitions et pourtant la lecture en est attrayante. Il a une certaine saveur de vieux bouquin ; on y trouve des collections de recettes sentant leur alchimie ; il faut bien comprendre ce qu'a été cette industrie des alliages et comment elle s'est développée. Les redites généralement si fastidieuses, se font accepter parce que chacune d'elles correspond en réalité à un fait distinct. C'est le résultat d'une visite d'usine, c'est la lecture d'un mémoire qui ont été, en quelque sorte, photographiés au passage. Et chaque répétition nouvelle d'une formule est, par l'accord d'un plus grand nombre de témoignages, une preuve de plus de son exactitude. Ce livre clôt une longue période de tâtonnements empiriques ; il en fait connaître les résultats avec toute la précision que comporte le sujet. »

Le premier chapitre est consacré aux généralités, puis quatre le sont aux alliages de cuivre qui forment la partie importante de l'ouvrage ; les autres chapitres sont consacrés aux alliages d'étain, plomb, mercure, or, argent, platine et fer ; enfin le dernier chapitre est réservé aux alliages divers. Quelques pages seulement ont trait aux alliages de fer, ce qui frappe à première vue ; l'ouvrage est en effet assez ancien, aussi le traducteur a-t-il dû réunir dans un appendice le résumé de tous les travaux récents sur la question des alliages, et afin de ne pas donner à cet appendice un développement plus considérable que l'ouvrage lui-même, a-t-il dû se restreindre énormément.

A la fin de cet appendice, M. Boudouard a ajouté un index bibliographique donnant l'indication de tous les travaux publiés depuis l'apparition de l'ouvrage de M. Hiorns.

A. B.

Mesures électriques. Essais de laboratoire, par VIGNERON (E.), ancien professeur de l'École d'Electricité, Ingénieur au service technique de la Cie Générale des omnibus de Paris et LETHEULE (P.) Ingénieur à la Cie Thomson-Houston, — 1 vol. de l'Encyclopédie des Aide-mémoire. — *Gauthier-Villars et Masson*, éditeurs, Paris.

L'ouvrage traite uniquement des mesures de laboratoire. Les principes généraux de chaque classe d'instruments ont été mis soigneusement en évidence. Dans les descriptions des méthodes elles-mêmes, on trouve tous les conseils pratiques nécessaires pour éviter les erreurs systématiques et pour calculer la précision des opérations effectuées.

A la fin de l'ouvrage est donné un tableau général des symboles, des quantités physiques et abréviations d'unités.

Le Gérant : O. DOIN.