

près une douzaine de secondes — en l'absence de cuivre métal — en comptant 1, 2, 3, etc. jusqu'à 12, à la cadence approchée de la seconde sexagésimale. Avec le cuivre en tournures, on prolonge l'ébullition pendant 30 secondes. Cela fait, on verse le liquide, devenu bleu, dans le tube étalon marqué du chiffre 2 et en outre, d'un trait à l'encre correspondant, depuis le fond, à un volume de 5<sup>c.c.</sup>. Quand ce liquide est devenu froid, on ajoute suffisamment d'eau pour que son niveau supérieur atteigne le trait de jauge de 5<sup>c.c.</sup>.

On opère de même avec les solutions à 4, 6, 8, 10 et 12 milligrammes de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, par litre. Finalement, les six tubes étalons contenant chacun 5<sup>c.c.</sup> de liquides bleus de teintes croissant, du N<sup>o</sup>. 2 au N<sup>o</sup>. 12, d'une manière très régulière et qu'on distingue fort aisément les unes des autres soit directement, soit plus facilement encore au bloc de Walpole, sont bouchés et gardés pour les comparaisons ultérieures. Si l'on a soin de les additionner d'un petit fragment de cuivre en tournures, ces étalons se conservent pendant plus d'un mois sans que leur couleur initiale change d'une manière sensible.

## V. Applications céruléo-molybdimétriques au cas du Phosphore.

### Micro-dosage extemporané de l'ion phosphorique.

#### 1<sup>o</sup> Dans les vins et les autres boissons fermentées.

La détermination quantitative de l'ion phosphorique dans les vins, malgré l'intérêt qu'elle peut présenter: identification d'échantillons; repérages de vins d'un cru donné, suivant les années de récolte; falsifications, par addition d'acide phosphorique, pour hausser la somme acide-alcool; addition de phosphate de chaux à la cuve avant ou après vinification, etc., n'est pas de pratique courante.

La raison en est dans la lenteur, la minutie, en un mot la difficulté relative de cette opération par les méthodes ordinaires qui, toutes, nécessitent l'emploi d'un volume assez considérable de liquide et la destruction préalable de sa matière organique. La céruléo-molybdimétrie permet de résoudre cette question en quelques minutes, en opérant directement sur le vin et en n'employant pas plus de 2 à 3 gouttes de ce liquide, par opération.

### Mode opératoire.

a. **Cas des vins blancs.** — Avec une pipette très exactement calibrée à 1<sup>c.c.</sup>, on prélève 1<sup>c.c.</sup> de vin qu'on introduit dans un matras jaugé de 50<sup>c.c.</sup> et on achève de remplir ce récipient, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau qui peut être de l'eau commune à la condition que cette dernière renferme moins d'un dixième de milligramme de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par litre, ce qui est la règle pour les bonnes eaux potables, mais ce dont on devra s'assurer par un essai direct.

Le vin, ainsi dilué au cinquième, étant rendu homogène par agitation, on en prélève 5<sup>c.c.</sup> qu'on introduit dans le tube qui a servi à préparer les étalons, on leur ajoute VI gouttes de réactif molybdoso-molybdique<sup>10)</sup>, ou III gouttes de réactif molybdeux et VI gouttes de réactif S. M. dilué au quart, et on porte à l'ébullition dans les conditions opératoires indiquées précédemment.

Cela fait et après, refroidissement, on décante de liquide, devenu bleu, dans un tube de même calibre et de même verre que les tubes étalons, on en complète, s'il y a lieu, le volume à 5<sup>c.c.</sup> et on compare l'intensité de sa teinte à celle des tubes étalons eux-mêmes. Si, par exemple, cette teinte s'identifie à celle du contenu du tube 6, on dit que le vin essayé renferme :

$$6 \text{ mgr.} \times 50 = 0 \text{ gr. } 30 \text{ de P}^2\text{O}^5, \text{ par litre.}$$

Si cette teinte est comprise entre celle des tubes 8 et 10 mais plus près de ce dernier, on en conclura que le vin renferme :

$$9 \text{ mgr. } 5 \times 50 = 0 \text{ gr. } 47 \text{ de P}^2\text{O}^5, \text{ par litre}$$

à 1 centigramme près, environ.

En d'autres termes, le poids de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, existant dans 1 litre du vin essayé, est donné en multipliant par 0 gr. 05 le numéro réel — ou calculé<sup>11)</sup> quand la teinte est intermédiaire entre celle du contenu de deux tubes successifs marqués — du tube étalon dont le liquide a une intensité de teinte se rapprochant le plus de celle qu'aura fournie le vin dilué.

Lorsque la teinte obtenue dépasse celle de l'étalon 12, ce qui

<sup>10)</sup> Quand le réactif est préparé depuis plusieurs jours, on augmente le nombre, de gouttes, à ajouter, d'une goutte tous les deux ou trois jours pour compenser sa diminution de titre en molybdène réduit, provenant de l'oxydation spontanée qu'il a pu subir.

<sup>11)</sup> C'est ainsi que, dans l'exemple choisi, le numéro calculé est 9,5 qui se rapproche plus de la valeur 10 que la moyenne (10 + 8 : 2 = 9) des deux numéros successifs marqués 8 et 10.



est assez rare, on étend à moitié le liquide représentant déjà la dilution au cinquantième; on traite à l'ébullition, comme il a été indiqué, 5<sup>cc</sup>. de cette nouvelle dilution additionnés, suivant la technique ordinaire, des réactifs précités et, après comparaison chromoscopique, on calcule comme précédemment, mais en doublant les résultats obtenus.

b. *Cas des vins rouges.* — On opère absolument comme avec les vins blancs mais en tenant compte que ces liquides, même dilués, conservent toujours une teinte plus ou moins rosée qui s'exalte vers le rose vif quand ils sont acidulés, comme c'est le cas par addition des réactifs molybdiques.

Dans ces conditions, cette teinte rosée se superpose à la teinte bleue, fournie par les phosphates, pour donner un coloration violacée qui n'est plus, immédiatement, comparable à celle des étalons.

On tourne, avec la plus grande facilité, ce petit inconvénient apparent, en plaçant devant ou derrière les étalons, au bloc de Walpole, un tube de verre identique à ceux-ci et dans lequel on aura mis 8 à 10<sup>cc</sup>. de la dilution vineuse additionnés d'une goutte d'acide sulfurique étendu au dixième. Devant ou derrière le tube contenant l'essai à comparer, on mettra un autre tube renfermant seulement de l'eau.

La teinte parasite est, ainsi, compensée à merveille et n'affecte, en rien, la rigueur des dosages.

Cette technique, rigoureusement suivie, fournit, dans un temps extrêmement court, des résultats d'une constance surprenante. Elle ne nécessite pas d'adaptation spéciale et permet, en outre, de mener rapidement, en série, un nombre important de déterminations de phosphates, dans le vins.

Les exemples suivants donneront une idée de la constance de la méthode: Un vin rouge de la région de Léognan (en Gironde), d'authenticité certaine, a été examiné à l'aide de cette méthode par quatre opérateurs différents dont chacun a trouvé 0 gr. 32 d'ion phosphorique, par litre de liquide.

1<sup>cc</sup>. du même vin, dilué à 50<sup>cc</sup>. avec de l'eau, après incorporation, dans la dilution, de 1 gramme soit de sucre ordinaire, soit de sucre interverti, de 1<sup>cc</sup>. d'alcool absolu, de 0 gr. 10 d'acide tartrique et de 1 gramme de glycérine — ce qui correspond à des doses décuples pour les trois premiers de ce corps, et centuples pour le dernier, de celles qu'on trouve pour les constituants

massifs, habituels, des vins, même les plus sucrés — a fourni, encore, 0 gr. 32 d'ion phosphorique, par litre.

Dans un essai identique mais où le même vin avait été additionné de 0 gr. 18 d'ion phosphorique, par litre, on a retrouvé 0 gr. 50 de cet ion, ce qui correspond bien à la quantité calculée:

$$0 \text{ gr. } 32 + 0 \text{ gr. } 18 = 0 \text{ gr. } 50.$$

Ces chiffres montrent, indiscutablement, que les constituants ordinaires du vin, même ajoutés à des doses énormes, sont sans influence sur la rigueur des dosages, par céruléo-molybdimétrie, pratiqués suivant la technique plus haut indiquée.

On doit en déduire qu'aux proportions où ils existent dans les vins, ils ne peuvent amener aucune perturbation, à la base même de l'opération et que les chiffres trouvés représentent bien le phosphore minéral des vins.

On peut même dire que ce procédé est, actuellement, le seul pouvant donner ce phosphore minéral, tous les autres nécessitant la destruction préalable des matériaux organiques laquelle entraîne la minéralisation fatale du phosphore organique qui se trouve constamment dans les vins sous forme de combinaisons éthérées: glycériques, hexosiques, inositiques ou autres et dont la présence, pour certaines au moins, est expliquée par les théories modernes sur le mécanisme de la fermentation alcoolique.

Mais il se prête, aussi, à la détermination exacte et très rapide du phosphore total — d'où l'on peut déduire le phosphore organique — en opérant comme suit:

1<sup>cc</sup>. de vin est évaporé dans une capsule de platine à fond rond (on peut, également, se servir d'un récipient en quartz ou en porcelaine) jusqu'à formation d'extrait presque sec. Au résidu, on ajoute X gouttes d'acide azotique; on évapore de nouveau et dessèche jusqu'à forte carbonisation. On ajoute encore V gouttes d'acide azotique; enfin, on évapore et calcine, jusqu'à obtention de cendres blanches.

On reprend, ensuite, par 20<sup>cc</sup>. d'eau qu'on additionne d'une goutte d'acide sulfurique pur, on porte à l'ébullition, on décante dans un matras jaugé de 50<sup>cc</sup>. et, avec de l'eau dont une partie aura servi à laver la capsule, on complète le volume, jusqu'au trait de jauge, après complet refroidissement.

Avec 5<sup>cc</sup>. de cette dilution on fait, comme plus haut, la détermination colorimétrique de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.



Le vin rouge, pris précédemment comme exemple, a ainsi fourni 0 gr. 38 de phosphore total ce qui correspond à 0 gr. 38 — 0 gr. 32 = 0 gr. 06 de phosphore organique, également exprimé en  $P^2O^5$ .

Quand les vins rouges sont sucrés, on porte la première dose d'acide azotique à XX gouttes, la seconde à X, cette seconde addition se faisant lorsque, après dessiccation avancée et début de calcination, le résidu s'est fortement caramélisé.

Enfin, on fait une troisième addition de X gouttes du même acide, une fois la carbonisation obtenue et avant l'ultime calcination.

Le temps total de l'essai, dosage compris, ne dépasse pas dix minutes.

C'est en employant cette méthode que nous avons obtenu les résultats suivants sur des échantillons de vins d'une authenticité certaine.

## VINS ROUGES

CRUS	Années	$P^2O^5$ minéral par litre
SAINT-EMILION Château Ballan . . . . .	1926	0 gr. 55
— — Bellevue . . . . .	—	0 gr. 50
— — Peyreau . . . . .	—	0 gr. 42
— — Mirbande . . . . .	—	0 gr. 40
— — Rose . . . . .	—	0 gr. 39
— — Guadet . . . . .	—	0 gr. 30
— — Parsac . . . . .	1927	0 gr. 38
— — Rabion . . . . .	—	0 gr. 38
— — Puisseguin . . . . .	—	0 gr. 30
POMEROL — Goupil . . . . .	—	0 gr. 28
SAINT-JULIEN — Gruaud Laroze . . . . .	1926	0 gr. 36
PAULLAC — Mouton d'Armailhac . . . . .	—	0 gr. 40
MAGAU — Carrière . . . . .	1927	0 gr. 45
— — Cusseau . . . . .	—	0 gr. 36
— — Fine Rose . . . . .	—	0 gr. 35
LUGON-FRONSAC — — . . . . .	—	0 gr. 35
ARQUES-FRONSAC — — . . . . .	—	0 gr. 57
BELVES — Beauvoir . . . . .	1926	0 gr. 42
— — Puy Arnaud . . . . .	1887	0 gr. 32
CADAUJAC Domaine de Chantecrit . . . . .	1887	0 gr. 42
— — — . . . . .	1898	0 gr. 40
— — — . . . . .	1924	0 gr. 42

## VINS BLANCS

CRUS	Années	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> minéral par litre
SAUTERNES Château Raymond Lafon . . . . .	1920	0 gr. 55
— — Guiraud de Suduiraud . . . . .	—	0 gr. 58
SAINT-MAXANT — de Malagarre . . . . .	—	0 gr. 25
CADAUJAC Domaine de Chantecrit . . . . .	1922	0 gr. 30

La moyenne, calculée sur 30 vins rouges parmi lesquels se trouvaient tous ceux qui figurent sur le tableau ci-dessus a été de 0 gr. 38 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> minéral, par litre; le dosage colorimétrique, pratiqué sur leur mélange a fourni, exactement, le même chiffre.

c. Cas des autres boissons fermentées. — Les techniques qui viennent d'être indiquées, pour les vins, sont applicables aux moûts après filtration et à toutes les boissons fermentées (bières, cidres, poirés, vinaigres, etc.).

Dans le cas des vinaigres on peut ainsi, avec leur aide, se rendre compte, immédiatement, si le produit est d'origine vinaire, ou purement issu de l'acool; ou, encore, s'il a été préparé par dilution d'acide acétique.

Le rapport  $\frac{P \text{ organique}}{P \text{ minéral}}$  si facile à établir par cette méthode, sera, en outre, susceptible d'apporter à l'œnologie un nouvel élément pour l'appréciation des fraudes possibles et même pour suivre l'évolution des fermentations, remédier, en certains cas, à l'insuffisance phosphatique des moûts pour le développement des levûres, etc. etc.

En un mot, la méthode céruléo-molybdimétrique permet de poursuivre, avec la plus grande aisance, une série de questions que l'insuffisance ou la difficulté des procédés connus, ne permettaient pas jusqu'ici d'aborder.

## 2° Dans les terres, les engrais et les minerais phosphatés.

a. Cas de l'ion phosphorique soluble dans l'eau. — 5 grammes de terre — préparée suivant les procédés classiques d'échantillonnage — sont mis dans un flacon d'environ 100<sup>cc</sup> et additionnés de 50<sup>cc</sup> d'eau. On bouche, agite à plusieurs reprises pendant un quart d'heure et on filtre.



5<sup>cc</sup>. du filtrat tout additionnés du réactif molybdoso-molybdique, préalablement préparé ou formé extemporanément dans le liquide (voir plus haut, dans le cas des vins) et portés à l'ébullition qu'on maintiendra 12 secondes. On compare, ensuite, la teinte bleue obtenue à celle d'étalons préparés d'une façon semblable avec des liquides renfermant de 2 à 12 milligrammes de  $P^2O^5$ , par litre.

Si la teinte correspond à celle de l'étalon à  $n$  milligrammes par litre, la teneur, en  $P^2O^5$ , du kilogramme de terre sera de  $n$  centigrammes. Si cette teinte dépasse celle de l'étalon 12, on dilue le liquide de macération de la terre et on calcule en conséquence; si elle n'atteint pas celle de l'étalon 2, on la compare à une seconde échelle d'étalons allant de 0 mgr. 4 à 2 mgr. par litre.

Enfin, si le produit de macération de la terre est coloré, on en additionne 10<sup>cc</sup>. d'une goutte d'acide sulfurique. Le mélange, mis dans un tube, est juste porté à l'ébullition et, au moment de la comparaison chromométrique, placé au bloc de Walpole devant les tubes étalons que l'on compare au contenu du tube renfermant l'essai.

b. Cas de l'ion phosphorique soluble dans les acides. — Pour la détermination de l'ion phosphorique soluble dans les acides dilués (minéraux ou organiques) et dont la quantité l'emporte, généralement, de beaucoup sur celle de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, il faut procéder, d'emblée, à des dilutions plus grandes.

Ainsi, lorsque le dissolvant choisi est l'eau azotique à 2 p. 100, on commence à traiter 5 grammes de terre par 50<sup>cc</sup>. de dissolvant (ou plus si la terre est très calcaire). L'effervescence finie, on filtre.

Lorsque le titre initial du liquide de dissolution ne dépasse pas 2 p. 100 d'acide nitrique, on peut, après dilution au vingtième d'une partie du filtrat, opérer directement le dosage colorimétrique mais en faisant intervenir un tiers de plus, environ, du réactif.

Si ce titre est supérieur à 2 p. 100, ou si l'on se sert d'eau régale (détermination de  $P^2O^5$  total) on évapore à sec, puis calcine 1<sup>cc</sup>. du filtrat. On reprend par 10<sup>cc</sup>. d'eau bouillante acidulée d'une goutte d'acide sulfurique.

C'est ainsi qu'on opérera lorsque l'acide citrique sera l'agent de dissolution, la calcination devant, alors, être précédée d'addition de quelques gouttes d'acide nitrique pour favoriser la combustion complète.

Quand la terre est ferrugineuse mais n'abandonne pas, au dissolvant, plus de 1 à 2 p. 100 de son poids de fer, on peut opérer comme précédemment mais en doublant la dose de réactif molybdoso-molybdique employé à chaque essai.

Si le ferricum est abondant, il faut le réduire. Le seul moyen pratique que nous ayons trouvé pour cela — toute autre tentative ayant échoué — a été d'effectuer l'essai colorimétrique final avec le réactif S. M. au quart, en en faisant intervenir X gouttes par essai de 5<sup>cc.</sup> et pratiquant l'ébullition en présence de 15 à 20 centigrammes de tournures de cuivre. Le réactif molybdoso-molybdique se forme, ainsi, extemporanément, réduit le ferricum, repasse à l'état molybdique, puis de nouveau à la forme réduite, grâce à l'excès de cuivre et, lorsque la réduction de Fe<sup>+++</sup> en Fe<sup>++</sup> est complète — ce dont on s'aperçoit à la teinte bleutée que prend le mélange — fournit, si l'ébullition est maintenue encore 30 secondes, la même coloration (le volume final étant amené à 5<sup>cc.</sup>) qu'on aurait obtenue avec le réactif molybdoso-molybdique lui même, en l'absence de fer.

Les résultats sont excellents, même en présence de 50 p. 100 de fer, surtout si l'on a soin de comparer, les teintes obtenues, avec une gamme d'étalons préparés avec le cuivre, dans les mêmes conditions, et d'opérer assez vite, la présence des sels de fer, dans le milieu, favorisant l'auto-oxydation du phospho-conjugué bleu.

Pour les engrais, la détermination de l'ion phosphorique sera effectuée par des techniques analogues avec cette seule différence que, lorsqu'il s'agira d'engrais phosphatés, les dilutions vu les fortes teneurs en cet ion, devront être beaucoup plus considérables que dans le cas des terres.

Il en sera, a fortiori, de même, pour les minerais phosphatés.

Dans ces conditions, les substances ambiantes, ne gênent plus le dosage direct.

### 5° Dans les produits de l'organisme.

a. Cas des urines. — La méthode classique et clinique de dosage de l'ion phosphorique urinaire, par les sels d'uranyle, n'est pas toujours d'une application aisée avec les urines fortement colorées soit par des pigments d'ordre pathologique (bile, urobiline, hémoglobine, etc.), soit par des dérivés d'origine médicamenteuse (bleu de méthylène, cryogénine, etc.). De plus, elle est



souvent entachée d'erreur dans le cas des albuminuries plus ou moins massives.

La céruléo-molybdimétrie permet de pratiquer ce dosage non seulement avec une extrême célérité mais dans des conditions où le procédé uranique est inapplicable ou, tout au moins, douteux dans ses résultats. En outre, comme il ne nécessite, pour être mis en œuvre, que des quantités infimes de liquide urinaire (une demi-goutte normale, c'est à dire 0<sup>c.c.</sup> 025 pour un essai) elle est applicable dans des cas où la dose d'urine dont on dispose — par exemple chez les tout jeunes enfants, les animaux de petite taille, etc. — rend impossible l'utilisation de tout autre procédé de dosage. Elle est, enfin, un précieux et rapide mode de contrôle du procédé classique et, à ce dernier point de vue, mérite son usage

systematique en urologie où la détermination du rapport  $\frac{P^{2}O^{5}}{Urée}$ , toujours utile, s'impose, particulièrement, dans les cas d'albuminurie, pour dépister une rétention possible d'urée.

**Pratique du dosage.** Avec une pipette, très exactement calibrée 1<sup>c.c.</sup>, on prélève 1<sup>c.c.</sup> d'urine qu'on introduit dans un matras jaugé de 200<sup>c.c.</sup> et on achève de remplir ce récipient, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau commune exempte de phosphates.

L'urine, ainsi diluée au deux-centième, étant rendue homogène par agitation, on en prélève 5<sup>c.c.</sup> qu'on traite par les réactifs molybdoso-molybdiques comme les vins et on les compare à des étalons (renfermant de 2 à 12 milligrammes de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par litre) traités dans les mêmes conditions. Si la teinte obtenue correspond, par exemple, à l'étalon à 6 mgr. par litre, l'urine examinée renferme 6 mgr.  $\times$  200 = 1 gr. 20 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, par litre.

Lorsque la teinte de l'essai dépasse celle de l'étalon 12 on étend à moitié le liquide représentant déjà la dilution au deux-centième; enfin lorsqu'elle n'atteint pas celle de l'étalon 6, on fait une seconde opération sur 5<sup>c.c.</sup> d'urine diluée seulement au centième. Dans les deux cas, on calcule en conséquence.

Quand la dilution — quoique fort grande — de l'urine employée, donne encore un liquide sensiblement coloré — ce qui est exceptionnel — on compense cette teinte parasite en mettant au bloc de Walpole, devant ou derrière les étalons, un tube de verre renfermant une dizaine de centimètres cubes de cette dilution.

Enfin, si l'urine examinée renferme plus d'un gramme d'albumine, par litre, on ajoute au centimètre cube de cette urine, mis dans un matras jaugé de 200<sup>c.c.</sup>, une dizaine de centimètres cubes d'eau, II gouttes d'acide acétique cristallisable, de V à X gouttes de réactif de Tanret (iodure mercurico-potassique acétique), suivant la quantité d'albumine, on porte juste à l'ébullition, on complète à 200<sup>c.c.</sup> avec de l'eau. Après refroidissement, on filtre et on opère comme plus haut sur 5<sup>c.c.</sup> du liquide filtré.

c. C a s d u s a n g. — Dans une éprouvette, jaugée à 25<sup>c.c.</sup>, on introduit 1<sup>c.c.</sup> de sang ou de sérum sanguin; on ajoute le double de ce volume soit 2<sup>c.c.</sup> d'iodure mercurico-potassique [réactif de Tanret]<sup>12)</sup>; on agite pour mélanger, on complète à 25<sup>c.c.</sup> avec de l'eau, on mélange encore et on filtre.

5<sup>c.c.</sup> du filtrat sont mis dans un tube à essai puis additionnés de X gouttes du réactif S. M. dilué au quart et de 5 à 6 centigrammes de cuivre, en tournures.

Avec un trait d'encre, on marque, sur le tube, le point le plus déclive du ménisque inférieur du liquide qu'on porte, ensuite, à l'ébullition. Celle-ci, une fois obtenue, est maintenue pendant 30 secondes, en agitant constamment le tube.

On laisse refroidir, on ajoute, goutte à goutte, suffisamment d'eau pour rétablir le volume primitif dans la mesure où il a été diminué par l'ébullition, et on verse le liquide résultant dans le tube destiné à la comparaison colorimétrique avec les étalons.

Si le liquide du tube contenant l'essai a une teinte identique à celle du liquide étalon à n mgs. de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par litre, c'est que le sang ou le sérum sanguin essayés — dont la dilution est 1 : 25 — contiennent 25 fois plus de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, soit:

n fois 25 milligrammes, par litre.

Cet essai peut-être effectué avec 0<sup>c.c.</sup> 4 seulement de sang ou de sérum sanguin et 0<sup>c.c.</sup> 8 de réactif de Tanret, mélange qu'on étend, cette fois, à 10<sup>c.c.</sup> seulement, avec de l'eau, pour maintenir la même concentration que dans le cas précédent.

Après filtration, on opère sur 5<sup>c.c.</sup>, ainsi qu'il a été dit plus haut. Enfin, si l'on ne disposait que de quantités de sang plus réduites

<sup>12)</sup> Voici la formule de ce réactif tel que nous l'employons: Mettre, dans un matras jaugé de 200<sup>c.c.</sup>, 2 gr. 71 de bichlorure de mercure finement pulvérisé, 10<sup>c.c.</sup> d'eau distillée et 7 gr. 20 d'iodure de potassium. Agiter jusqu'à dissolution et compléter le volume à 200<sup>c.c.</sup> avec de l'eau. Mélanger, ensuite, le liquide résultant, avec 40<sup>c.c.</sup> d'acide acétique cristallisable.



— 1 goutte, soit 0<sup>c.c.</sup> 05, par exemple — on pourrait, encore, en déterminer la teneur en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, en la mélangeant à II gouttes (0<sup>c.c.</sup> 1) de réactif de Tanret, étendant à 7<sup>c.c.</sup> 5 avec de l'eau, filtrant et opérant toujours avec 5<sup>c.c.</sup> de filtrat, mais en comparant, cette fois, la teinte obtenue, avec celle d'étalons de teneur en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> six fois plus faible que dans les cas précédents, c'est à dire à 1, 2, 4, 6 et 8 sixièmes de milligramme de ce produit, par litre. Les calculs restent les mêmes<sup>13)</sup>.

c. Cas du liquide céphalo-rachidien. — On opère comme dans le cas du sang mais avec quatre gouttes seulement de réactif de Tanret.

d. Cas des laits. — Quand le lait à examiner est riche en protides, comme celui de vache par exemple, on en met 1<sup>c.c.</sup> dans un matras jaugé de 100<sup>c.c.</sup>; on ajoute II gouttes d'acide acétique et II gouttes de réactif de Tanret, on complète à 100<sup>c.c.</sup> et on filtre, après mélange.

On opère sur 5<sup>c.c.</sup>, soit avec VI à VIII gouttes de réactif S. M. au quart, en nature, plus III gouttes du même réactif réduit par le cuivre et 12 secondes d'ébullition; soit avec du cuivre en tournures et X gouttes de réactif S. M. au quart et 30 secondes d'ébullition.

Avec les laits pauvres en protides, comme celui de femme par exemple, on complète seulement le volume final à 50<sup>c.c.</sup> et, après filtration, on opère de préférence avec le cuivre en tournures (5 à 6 centigrammes).

e. Cas de la salive. — On prend 1 gramme de ce liquide, on étend à 50<sup>c.c.</sup> avec de l'eau, on filtre et l'on opère sur 5<sup>c.c.</sup> du filtrat comme avec les liquides précédents.

f. Autres principes biochimiques. — On voit qu'avec de très légères variantes, on peut déterminer le phosphore minéral ou organique dans tous les produits bio-chimiques animaux ou végétaux par le méthode céruléo-molybdimétrique qui peut-être, ainsi, considérée, pour le dosage très rapide du phosphore, comme d'une universalité absolue.

<sup>13)</sup> En minéralisant le sang total par les méthodes connues, mais en opérant avec des dilutions au moins dix fois plus fortes du résidu hérmatique, repris par l'acide sulfurique dilué, mais sans faire intervenir de réactif de Tanret — inutile en l'absence d'albuminoïdes — on pourra effectuer des micro-dosages de phosphore total du sang avec de très faibles quantités de ce liquide (moins d'une goutte). Cette minéralisation pourra être faite sur les autres liquides de l'organisme.

## Applications de la méthode céruléo-molybdimétrique au cas de l'arsenic.

Tout ce qui vient d'être dit pour le phosphore serait rigoureusement applicable à l'arsenic si ce métalloïde était aussi diffusé dans la nature que son congénère. Mais c'est surtout dans l'appréciation quantitative des taches et anneaux arsenicaux obtenus dans les expertises légales, par exemple, que la méthode céruléo-molybdimétrique peut-être d'un usage précieux.

Il suffira, pour en faire usage, de traiter ces résidus arsenicaux par  $\text{NO}^3\text{H}$ , d'évaporer à sec et de dissoudre, l'acide arsénique formé, dans  $5^{\text{c.c.}}$  on un plus grand volume d'eau — suivant l'importance apparente de sa messe — enfin, de traiter ces solutions comme celles de  $\text{P}^2\text{O}^5$  mais en préparant les étalons de comparaison avec des liqueurs titrées d'arséniate disodique.

On peut, ainsi, évaluer exactement la teneur en arsenic de taches ou d'enduits ne contenant pas plus d'un millième de milligramme de ce métalloïde.

---