

L'analyse quantitative des carbures halogénés et de l'alcool éthylique par réaction pyrogénée : nouvelle analyse d'alcool dans le sang

Autor(en): **Schifferli, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **39 (1947-1949)**

PDF erstellt am: **18.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-308257>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

**L'analyse quantitative des carbures halogénés et de
l'alcool éthylique par réaction pyrogénée.
Nouvelle analyse d'alcool dans le sang**

par E. SCHIFFERLI.

L'emploi toujours plus fréquent des carbures halogénés dans les ateliers de dégraissage, dans les teintureries, etc., pose quotidiennement des questions plus complexes à l'hygiéniste du travail et enrichit de jour en jour le grand domaine de la toxicologie industrielle.

Ne vous attendez pas à un exposé plein de subtilités dialectiques; je vous prie uniquement de bien vouloir prêter l'oreille à une communication sur un sujet qui m'a occupé bien des mois, voire même des années.

Il s'agit de l'*analyse quantitative des carbures halogénés* par réaction pyrogénée et — ce qui pourrait vous intéresser encore davantage — de l'*analyse d'alcool dans le sang* et dans l'urine. Cette analyse peut également se faire par une méthode, très différente de celle de NICLOUX et de WIDMARK, que vous connaissez certainement.

Les différentes méthodes employées jusqu'à présent (chimiques, physicochimiques ou purement physiques) ont subi un grand nombre de modifications. On en connaît quelques douzaines. Chaque institut médico-légal ou toxicologique y a apporté certains changements, afin d'avoir sa méthode propre, qui lui semblait plus précise que celle de son voisin.

Lors d'une conférence à la société fribourgeoise des sciences naturelles en 1939 sur la « valeur de l'analyse d'alcool dans le sang au point de vue médico-légal », je signalais les différentes causes d'erreur qui peuvent se produire au cours des analyses d'après quelques-unes de ces méthodes et de leurs modifications. Dès ce moment j'avais l'intention de chercher un nouveau procédé, entiè-

rement différent de ceux que l'on employait jusqu'à présent. Voici comment j'y suis arrivé.

Dans les années 1933-34, j'ai essayé, sur le conseil de mon maître RENÉ FABRE, professeur de toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Paris, de faire les tentatives d'une décomposition pyrogénée du trichloréthylène. J'ai pu constater, plus tard, que le rendement ne pouvait être de 100%. On ne connaissait ni la température exacte à laquelle se faisait la réaction, ni le pourcentage du rendement, ni l'importance des pertes. Néanmoins les premiers résultats ont été publiés dans le journal suisse de la médecine des accidents et des maladies professionnelles. La méthode même devait être publiée peu de temps après. Mais *tempora mulantur...* Entre temps M. le professeur FABRE en a publié le principe dans le fascicule 250 des actualités scientifiques et industrielles parlant de l'analyse pyrogénétique des dérivés halogénés des carbures, notamment du chlorure d'éthyle.

Depuis mes premiers essais, il y a 15 ans, je me suis efforcé d'améliorer successivement l'appareil et avec cela le rendement quantitatif. Les premiers résultats n'étaient pas heureux. Le rendement obtenu variait entre 40 et 60%. De ce fait, la méthode n'était pas plus précise que celle de FUJIWARA, qui consiste en une comparaison de teintes variables d'une réaction passagère.

Il est vrai que la décomposition pyrogénétique de substances organiques était employée depuis assez longtemps, surtout par des chimistes, mais à d'autres fins utiles. Une analyse quantitative n'entraînait pas en question.

Les expériences entreprises dans mon laboratoire ont été poursuivies systématiquement. La décomposition des carbures halogénés fut faite sur une échelle de température allant de 500 jusqu'à 950°, afin de trouver la température optima de décomposition. Il s'agissait de libérer l'halogène à haute température et de le faire passer sous une forme quelconque dans une solution de nitrate d'argent. L'halogénure d'argent ainsi obtenu peut être pesé et on calcule la quantité de carbure halogéné nécessaire à la réaction. On peut d'autre part titrer la solution de nitrate d'argent non employée et faire le calcul. D'après cette méthode trois dix-millièmes de grammes peuvent encore être dosés quantitativement.

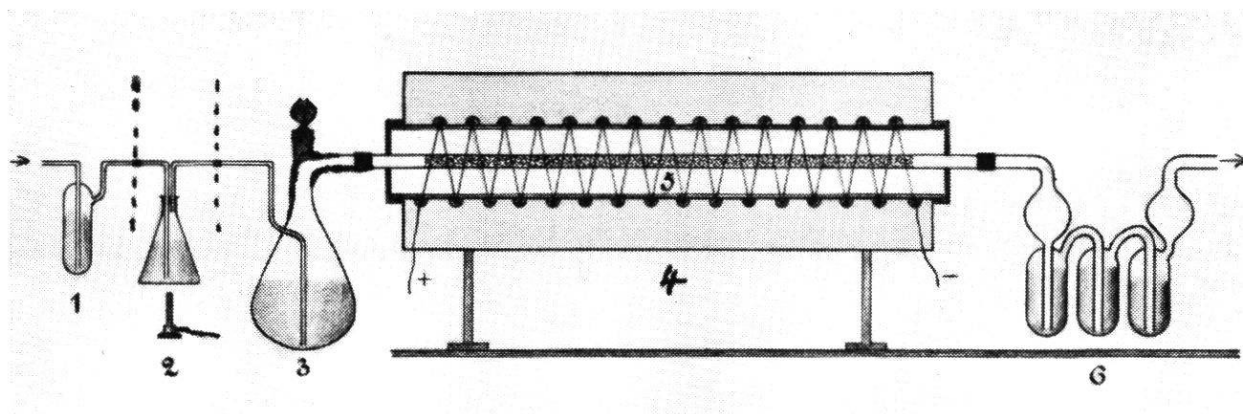


Fig. 1.

L'appareil présenté à la Société des sciences naturelles était muni d'un barboteur tel qu'il est photographié dans la fig. 2.

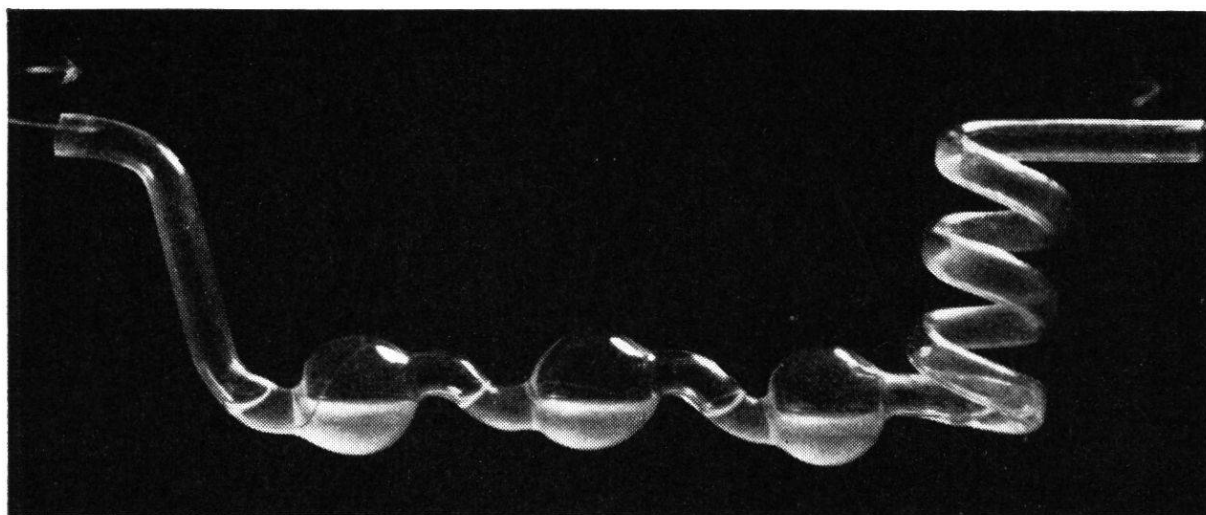


Fig. 2.

Description de l'appareil :

Four électrique (4) avec thermoélément et millivoltmètre. Longueur du four 30-40 cm. Tube de quartz (5), diamètre interne de 8 à 10 mm. Ce tube est chargé de petits grains de pierre ponce d'un diamètre de 1-2 mm. Ces grains sont tout d'abord bouillis et lavés avec de l'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'acide sulfurique ; puis ils sont lavés jusqu'à réaction neutre et chauffés à rouge.

Le liquide à analyser se trouve dans un ballon ou une cornue (3). Le ballon est posé dans un bain-marie pour les corps qui ont un point d'ébullition inférieur à 100°. On ajoutera de préférence un peu de sel au bain, afin de hausser le point d'ébullition. Pour les

autres corps (les halogénures aromatiques, par exemple) on emploiera le bain de sable.

Si on examine l'air d'un atelier, le flacon contenant cet air ainsi que des traces d'eau, est également mis au bain-marie et légèrement chauffé.

Le ballon ou la cornue (3) est, d'un côté, relié avec le tube de quartz (5), qui se trouve dans le four (4) et, de l'autre côté, avec un flacon (1) contenant une solution de nitrate d'argent. Ce nitrate d'argent doit empêcher l'entrée, dans l'appareillage, d'halogènes qui pourraient se trouver dans l'air du laboratoire.

Un Erlenmeyer (2) avec de l'eau, qui sera légèrement chauffée, est intercalé, quand il s'agit de faire évaporer des corps contenant peu ou pas du tout d'hydrogène dans leur molécule.

Le tube de quartz (5) est d'autre part relié à un ou deux barboteurs, qui sont eux-mêmes en communication avec une trompe à eau. Un seul barboteur, de la forme de celui de la fig. 2, suffit habituellement.

L'analyse proprement dite.

On chauffe le four à 820-830°. Mensuration avec thermoélément et millivoltmètre. La cornue (3) reçoit 100 ccm. de solution à analyser. Le barboteur est chargé de 10 à 15 ccm d'une solution de nitrate d'argent $\frac{n}{10}$. On y ajoute de préférence quelques gouttes d'acide nitrique pour la neutralisation de l'amoniaque qui pourrait éventuellement se produire. Dans un laboratoire froid, les barboteurs peuvent être mis dans un bain d'eau tiède, afin d'accélérer la réaction.

Après le montage de l'appareil, le tout est fixé par la partie libre du barboteur (6) à la trompe à eau. On contrôle le débit par le passage de petites bulles d'air dans le premier flacon laveur (1). Trois bulles en deux secondes suffisent. Il est indiqué de permettre aux gaz dégagés un passage assez lent à travers le tube de quartz.

S'il s'agit de chercher des carbures halogénés dans les tissus, il faut compter avec une durée plus longue de l'expérience et il faut intercaler, comme le fait aussi le professeur Fabre, un flacon laveur chargé d'une solution de nitrate d'argent, entre le ballon (3) contenant les organes à examiner et le four électrique. Cette solu-

tion de nitrate d'argent permet de recueillir les corps halogénés qui peuvent, sans décomposition à haute température, être fixés par le nitrate d'argent.

Quelques centaines d'expériences me permettent de constater que cette méthode donne régulièrement un rendement de 100% non seulement pour le trichloréthylène, le tétrachloréthane, le chlorure d'éthyle et d'autres dérivés halogénés des carbures, mais également pour l'acide trichloracétique et le para- et orthodichlorbenzol. Les expériences montrent que les halogénures aromatiques peuvent également être analysés quantitativement avec l'appareil en question.

Les analyses d'halogénures aromatiques se font au bain de sable et avec l'intercalage de l'Erlenmeyer (2).

Après tous ces essais, je me suis demandé s'il n'existait pas la possibilité de faire, de la même manière, *l'analyse quantitative d'alcool*. Il s'agissait à nouveau de trouver la température optima pour la décomposition de l'alcool, de faire de l'éthylène qui serait conduit dans une solution de brome. De ce fait, on recevrait du bromure d'éthyle. Le brome non employé peut être très exactement titré.

Les nouvelles expériences n'étaient pas sans complications de toutes sortes. Les premiers résultats ne différaient guère de ceux obtenus au début avec les carbures halogénés. Le rendement variait entre 40 et 50%. L'étude de la littérature a montré que SEDERENS et IPATIEW avaient déjà essayé, au commencement de ce siècle, la décomposition pyrogénétique de substances organiques, surtout d'alcool. Ils voulaient fabriquer des aldéhydes ou des hydrocarbures éthyliques. Comme catalyseur ils employaient des tubes de verre, de porcelaine, de graphite, fer, cuivre, platine. Plus tard, ils remplissaient ces tubes avec différents métaux ou leur oxyde. De cette manière ils recevaient de l'éthylène, mais jamais plus de 50%. Et il y avait toujours de l'alcool non décomposé qui passait. Comme meilleure substance de contact ou catalyseur, IPATIEW employait de l'oxyde d'aluminium, chauffé au rouge. Ce corps est également recommandé dans les livres de chimie.

ALVARADO obtenait, avec l'oxyde d'aluminium, un rendement de 82,2% d'éthylène, alors que le four était chauffé à 269°.

MOSER et LINDINGER ont fait, en 1923, des essais avec la pierre ponce trempée dans l'acide pyrophosphorique. La pierre ponce était morcelée en petits grains de 2-3 mm. Une charge de 40 cm. de long à une température de 300° donnait un rendement en éthylène allant jusqu'à 90%. Les auteurs en question se bornaient à faire de l'éthylène. Un autre travail de KESTING, sur le même sujet, date de 1925.

Après tous ces renseignements, il était plus facile d'arriver à un résultat convenable. Il s'agissait pour moi de trouver à tout prix un rendement d'éthylène de 100% pour donner au procédé la valeur technique et toxicologique nécessaire.

A présent la méthode semble avoir l'exactitude voulue et je peux me permettre de la publier.

Voici la manière de procéder :

Le gaz, qui doit passer dans l'appareil, n'est pas aspiré par une trompe à eau, comme dans l'analyse des carbures halogénés, mais il est poussé par de l'azote sec à travers l'appareillage. A cet effet, on emploie une bombe d'azote (1) avec un manomètre de réduction.

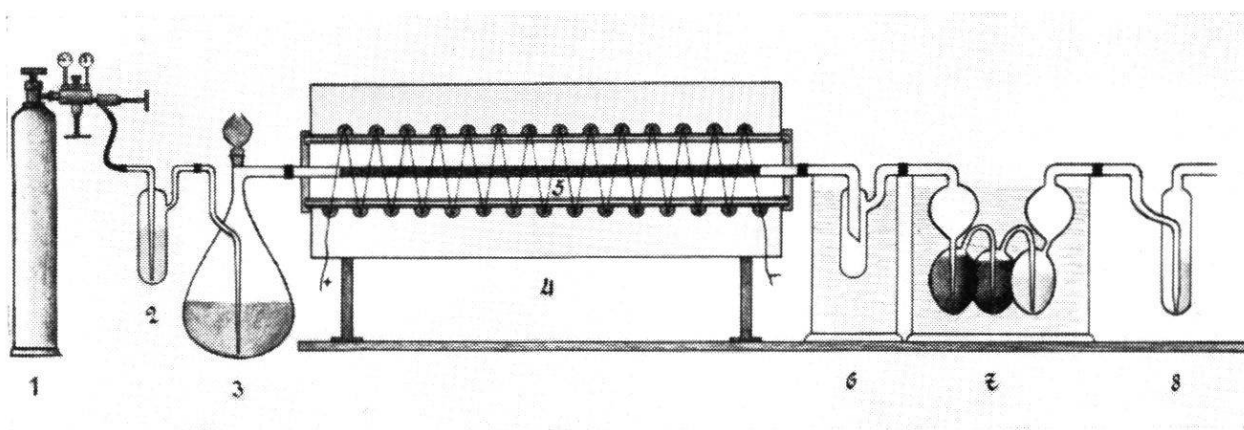


Fig. 3.

- | | |
|---|---|
| 1. Bonbonne d'azote. | 6. Condensateur. |
| 2. Barboteur avec de l'acide sulfurique conc. | 7. Barboteur avec une solution bromurée de tetrachlorure de carbone. |
| 3. Ballon avec la substance à analyser. | 8. Barboteur avec une solution de nitrate d'argent $\left(\frac{n}{100}\right)$. |
| 4. Four électrique avec thermorégulateur. | |
| 5. Tube de pyrex avec catalyseur (pierre-ponce traitée av. l'acide pyrophosphorique). | |

Le liquide à analyser se trouve dans une cornue (3) de forme spéciale, qui est reliée, d'une part à un flacon laveur (2), contenant de l'acide sulfurique et d'autre part au tuyau de quartz ou de pyrex (5) qui se trouve à l'intérieur du four (4) chauffé à 280-300°.

Le tuyau de quartz ou de pyrex est chargé de petits grains de 1 à 2 mm. de diamètre de pierre-ponce. Ces grains ont été chauffés au préalable avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique, puis lavés jusqu'à réaction neutre. Quand cette réaction est atteinte, les grains sont chauffés à blanc puis refroidis, trempés dans l'acide phosphorique, retirés, chauffés pendant plusieurs heures à 250-280° pour transformer l'acide phosphorique en acide pyrophosphorique.

L'éthylène, qui s'est formé dans le four, est conduit dans un appareil spécial (6), légèrement refroidi, pour provoquer une certaine condensation des vapeurs d'eau qui pourraient éventuellement passer. Cet appareil (6) est relié à un barboteur (7) contenant une solution de brome dans du tétrachlorure de carbone. La solution de brome, environ $\frac{n}{10}$, doit être fraîchement titrée. L'éthylène forme avec le brome du bromure d'éthyle. Le brome restant, non employé à la réaction, est titré avec du thiosulfate de soude $\frac{n}{10}$ en présence de iodure de potassium.

En 1928, HAROLD S. DAVIS a fait une publication dans le journal de la société américaine de chimie sur la bromuration des oléfines. Par la suite, nous avons fait les mêmes expériences que lui. L'éthylène réagit très lentement avec le brome dans l'obscurité. De légères traces d'humidité, accélèrent la réaction. C'est pour cette raison que j'ai intercalé le condensateur (6).

La bromuration augmente progressivement avec la diminution de la température de 25° à 0°. La lumière du jour accélère légèrement la bromuration, celle-ci est intensifiée par une lumière plus forte. La figure n° 3 montre le barboteur (7) dans un verre rempli d'eau glacée et de morceaux de glace.

Comme dernière pièce de l'appareil on met de préférence un petit barboteur (8) avec une solution $\frac{n}{100}$ de nitrate d'argent pour capter les traces de brome, qui pourraient éventuellement s'échapper du barboteur précédent (7).

Les auteurs cités ci-dessus *ne cherchaient pas le dosage quantitatif de l'alcool*; ils voulaient exploiter leurs recherches dans un but industriel, c'est-à-dire fabriquer en gros de l'éthylène et de l'aldéhyde. Pour eux, il était sans importance de récupérer tous les restes d'alcool. Ils travaillaient avec des quantités industrielles.

Pour nous, par contre, les quantités infimes de moins de 1/1000 d'alcool dans le liquide à analyser jouent un rôle primordial, car il s'agit de trouver ces traces, dont les autres n'avaient pas besoin.

Après toutes les mises au point, le rendement était régulièrement de 100%.

Pour l'*analyse d'alcool dans le sang*, on procède de la façon suivante :

10 ccm. de sang sont recueillis dans une seringue, qui contient 1 ccm. de citrate de soude à 3,8%, afin d'empêcher la coagulation. Ce mélange est versé dans la cornue (3) qui se trouve dans un bain-marie salé. On ajoute dans la cornue 50 ccm. d'acide picrique saturé pour empêcher la formation de mousse. Le citrate de soude n'a aucune action néfaste sur la réaction. La présence d'acétone dans le sang n'influence pas le résultat de l'analyse, comme cela se fait dans d'autres méthodes.

Je tiens à faire remarquer que le catalyseur joue un grand rôle dans cette analyse. La durée de l'expérience est de 2 heures environ.

Certes, cette méthode subira des modifications dans les différents instituts qui essayeront peut-être de l'adopter. Mais il me semble que le principe de la méthode est plus simple et les résultats sont plus précis que dans les procédés employés jusqu'à présent.

Voici encore une fois de quoi il s'agit :

L'alcool éthylique est, à une température élevée et à l'aide d'un catalyseur, décomposé en éthylène et en eau. L'éthylène est mis au contact du brome. Il se forme le dibromeéthylène. Le brome non employé à la réaction peut être très exactement titré avec le thiosulfate de soude en présence de iodure de potassium. Le résultat ainsi obtenu permet de déterminer la quantité de brome utilisée. Et, avec ce brome on calcule la quantité d'alcool qui se trouvait dans l'échantillon et qui a été décomposée.

Bibliographie.

- ALVARADO A.M., *Catalytic dehydration of Ethanol by Alumina at various Temperatures*. Journ. of the Americ. Chem. Soc. 1928 L I, p. 790.
- HAROLD S. DAVIS, *The relative Rates of Bromination of the Olefins*. Journ. of the Americ. chem. Soc. 1928 L II, p. 2769.
- IPATIEW, *Über pyrogenetische Reaktionen organischer Substanzen*. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1901 vol. 34 I p. 596; III p. 3579; 1902, vol. 35 I, p. 1047; 1903, vol. 36 II, pp. 1996, 2003, 2044.
- KESTING, *Die Gewinnung von Äthylen für die Darstellung von Äthylenbromid aus Äthylalkohol nach dem Kontaktverfahren*. Zeitschr. für angewandte Chemie 1925. vol. 38, p. 362.
- MOSER LUDWIG und FRANZ LINDINGER, *Die Reindarstellung von Äthylen*. Monatshefte für Chemie 1923, vol. 44, p. 141.
- NICLOUX M., Thèse, Paris, 1900 et *C. R. Soc. Biol.* 1896, XLVIII, Annales méd. lég. 1936, XVI, 113.
- SENDERENS, *C. R.* 146/1213 (cit. dans Beilstein).
- WIDMARK E.M.P., *Die theoretischen Grundlagen und die praktische Verwendbarkeit der gerichtlich-medizinischen Alkoholbestimmung*. Biochem. Zeitschr. 1922, CXXXI, 473. Diss. Berlin, 1932. Urban & Schwarzenbach, Berlin 1932.
-

Cycles de température de Fribourg 1910-1946

par P. LAMBOSSY.

Depuis l'année 1910, A. Gockel a noté journallement la température de Fribourg à son observatoire du Gambach, ainsi que d'autres éléments météorologiques. Dès 1927, M^{me} Gockel, après la mort de son mari, a continué ce travail. Ces observations sont régulièrement transmises chaque année, dans leur détail, au Bureau central météorologique de Zurich, qui se charge de former les moyennes mensuelles et les publie dans son *Annuaire*. On pourra les consulter plus facilement dans les volumes du *Bulletin de la Société fribourgeoise des Sciences naturelles*.

Il y a un intérêt évident à étudier cet ensemble d'observations qui s'étend sur une durée de 37 ans; il doit pouvoir nous apprendre