

Recherche des fluorures

Autor(en): **Balavoine, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **24 (1933)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983832>

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.

Recherche des fluorures.

Par Dr P. BALAVOINE, Laboratoire cantonal, Genève.

Deux méthodes pour la recherche des fluorures dans le vin se partagent la faveur actuelle des chimistes: la méthode Blarez-Vandam modifiée par Kickton et Behnke, en usage en Allemagne et en France, et la méthode Kulisch adoptée en Suisse. Cette dernière méthode a été récemment recommandée par *v. Fellenberg*¹⁾ qui la préfère à la précédente, mais qui néanmoins n'a pas réussi à déceler moins de 5 mg dans 100 cm³ de vin, alors que, dans le lait, 1 mg peut encore être retrouvé.

Ayant moi-même fait les mêmes constatations j'ai cherché la raison de cette différence. Après quelques tâtonnements je suis arrivé à la conclusion qu'on doit l'attribuer à la présence, dans les cendres du vin, de traces de silice ou de silicates, ainsi que de borates.

La présence de ces substances à l'état de traces d'origine naturelle est indubitable. En outre le traitement avec des matières clarifiantes laisse peut-être en suspension un supplément de silicates à l'état colloïdal; or il suffit de quelques mg pour fixer le fluorure, lors de l'addition d'acide sulfurique concentré, à l'état de fluorure de silicium, lequel s'échappe à l'état gazeux, sans attaquer le verre. La sensibilité de la réaction d'attaque du verre est ainsi considérablement amoindrie dans des proportions imprévisibles.

A cet inconvénient on peut alors heureusement parer en vertu de la réaction:

$$3 \text{SiF}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Si(OH)}_4 + 2 \text{SiF}_6 \text{H}_2$$

selon le mode opératoire que j'indique plus loin.

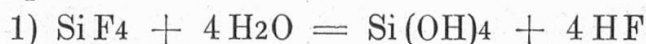
Il est évident que l'une et l'autre des deux méthodes souffrent du même défaut; l'une recueille toute la matière minérale y compris la silice; l'autre entraîne et recueille aussi toute la silice aussi bien celle qui est soluble que celle qui est insoluble ou en suspension. Cependant pour le mode opératoire que je propose plus loin, j'ai préféré la méthode par précipitation en sels de baryum, parce que l'évaporation du vin et l'incinération exigent de grandes capsules, et que ces opérations sont longues et pénibles lorsque le vin contient du sucre, ce qui est précisément le cas de la possibilité de la présence de l'antiferment fluoré. La crainte, que manifeste *v. Fellenberg* de voir une partie du fluorure de baryum restée en solution ne s'est pas confirmée, car je suis arrivé à déceler 1 mg de fluorure dans 100 cm³. Il est vrai que j'ai abandonné le lavage à l'eau chaude du précipité, que Kickton avait introduit pour éliminer plus sûrement tout sucre, pour en revenir au mode indiqué par Blarez qui lave sommairement à l'eau froide. Le sucre adhérent au précipité est ainsi suffisamment éliminé en 2—3 lavages et le

¹⁾ Tr. Ch. Alim. Hyg., 1932, p. 130.

résidu incinéré ne contient presque pas de carbonates dont l'effervescence est à craindre lors du traitement par l'acide sulfurique. J'indique aussi, si une telle éventualité se présentait, un traitement à l'acide acétique propre à écarter cet inconvénient qui est très grand quand on doit opérer sur les cendres du vin mêmes ou de tout autre produit dont l'incinération fournit des matières minérales riches en carbonates (sirops, etc.).

Voici, pour le vin, le mode opératoire, qui n'est en somme, que l'ancienne méthode officielle française²⁾, améliorée par l'introduction de la méthode *Blarez*³⁾.

Ajouter à 100 cm³ de vin 0,5—1 cm³ d'une solution 20% SO₄Na₂; agiter; ajouter 10 cm³ d'une solution 10% acétate de baryum; agiter vigoureusement; laisser déposer 12 heures; décanté le liquide surnageant qui est généralement limpide. Recueillir le précipité sur un petit filtre, le laver 2—3 fois avec le moins possible d'eau. Sécher le filtre, l'incinérer dans un creuset de platine. Si l'on soupçonne que les cendres contiennent une quantité de carbonates (ce qui est rarement le cas en opérant comme ci-dessus) telle que l'effervescence par SO₄H₂ soit sensible et gênante, les traiter au B—M avec de l'eau acidulée par l'acide acétique qui dissout en même temp le borate de chaux s'il s'en trouve. Filtrer (la solution acétique peut servir à la recherche de l'acide borique). Calciner le résidu avec le filtre. Après refroidissement pulvériser les cendres si elles sont en grosses particules compactes, ajouter un peu d'acide sulfurique concentré et couvrir immédiatement d'un verre de montre sur la face inférieure duquel on a préalablement déposé une goutte d'eau. Dans le cas où la cendre renferme un composé fluoré on voit apparaître, après quelques instants, une auréole blanche de silice sur les bords de la gouttelette. La réaction se produit sans qu'il soit nécessaire de chauffer. En outre, j'ai constaté, ce que ne dit pas la méthode française, qu'en lavant le verre de montre, celui-ci manifeste une attaque visible en un mince trait corrodé correspondant exactement à la forme de la gouttelette d'eau. J'en conclus que la réaction ne se passe pas exactement selon la formule indiquée plus haut, mais en deux étapes:



Il y a formation intermédiaire de HF dont une partie corrode le verre et l'autre amène la formation de la silice, ce qu'on aperçoit en premier lieu. La réaction est donc double. Si la formation de silice paraissait douteuse, la présence de l'anneau corrodé confirmerait la première réaction et la présence du fluor.

²⁾ Journal officiel du 19 VII 1907.

³⁾ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1904, p. 321.

Au lieu d'un verre de montre on peut utiliser une plaque de plomb percée d'un trou selon Kreis, ou une plaque de caoutchouc qui adhère mieux au creuset; mais le trou doit être de 1 cm de diamètre; on le recouvre d'un porte-objet sur la face inférieure duquel on aura déposé une gouttelette d'eau.

La réaction ne marche que si les cendres fluorées contiennent un silicate ou de la silice. Il sera donc éventuellement prudent, avant d'introduire l'acide sulfurique concentré, d'ajouter une parcelle de silicate de soude avec laquelle on malaxe intimement la substance minérale. *Daniel*⁴⁾ a indiqué les conditions optima de cette réaction, en précisant que la silice ne doit pas être à l'état amorphe et en excès. Selon cet auteur il serait préférable d'utiliser du quartz ou un silicate. Quoiqu'il en soit, j'ai obtenu jusqu'ici d'excellents résultats avec des vins fluorés préalablement par moi-même, sans qu'il ait été nécessaire, d'ajouter du silicate, ce qui montre la présence dans les cendres de composés siliceux responsables du défaut de réaction avec la méthode actuelle.

Les résultats que j'ai obtenus me paraissent suffisamment bons et assez supérieurs à ceux que donne l'acide sulfurique seul à chaud pour que cette méthode soit appliquée, avec les modifications nécessaires, à toutes les denrées (sirops, laits, graisses) susceptibles de contenir du fluor. Il faudra naturellement tenir compte que les cendres peuvent être très riches en carbonates et leur faire subir un traitement à l'acide acétique. Elles peuvent aussi manquer de silicates. Même dans le cas, où le traitement habituel au feu jusqu'à apparition de fumées blanches d'acide sulfurique donne un résultat favorable, celui-ci est moins agréable à conduire que le traitement à froid.

Enfin avec le procédé actuel il s'est élevé certaines divergences d'interprétations touchant la question de savoir si la présence du fluor peut être affirmée lorsque le verre se ternit par l'haleine. Cette affirmation est discutable car certains verres accusent ce ternissement avec de l'acide sulfurique pur et chaud. Avec la réaction nouvelle proposée aucune hésitation de ce genre n'est possible.

Pour la recherche des composés fluorés dans les graisses, beurres, etc., il n'est pas nécessaire de brûler la matière grasse. On traite la graisse fondue, 100 g environ, avec 50 cm³ d'eau acidulée avec de l'acide sulfurique (1 cm³ à 20%). Secouer énergiquement, laisser refroidir. Une fois les couches séparées, décantier la partie aqueuse; la neutraliser avec du carbonate de soude, puis ajouter 10 cm³ d'acétate de baryum en solution à 10%. Recueillir le dépôt sur un filtre, puis opérer comme pour le vin. Les cendres étant en gros grumeaux très compacts il est très important de les pulvériser finement avec du silicate de soude avant le traitement par l'acide sulfurique. La présence de 1 mg de fluorure se constate très aisément.

⁴⁾ Z. f. anal. Chem., 38, 1904, p. 299.