

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 29 (1938)

Heft: 3

Artikel: Dosage de l'aniline contenue dans les teintures pour cuir et dans les matières colorantes pour étoffes

Autor: Valencien, Charles / Deshusses, Jean

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983352>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XXIX

1938

HEFT 3

Dosage de l'aniline contenue dans les teintures pour cuir et dans les matières colorantes pour étoffes

par Dr. CHARLES VALENCIEN, chimiste cantonal, et Dr. JEAN DESHUSSES,
chimiste au Laboratoire cantonal de Genève.

L'article 480 de l'Ordonnance fédérale du 26 mai 1936 stipule que les teintures pour cuir ne doivent pas contenir d'aniline. L'alinéa 2 de l'article 464 qui a trait aux préparations tinctoriales employées dans les ménages pour teindre les étoffes, ne mentionne pas l'aniline dans la liste des substances prohibées, mais elle peut certainement être comprise parmi celles qui sont visées par l'alinéa 1 de l'article: «substances nocives qui peuvent facilement être absorbées par la peau».

La méthode officielle pour la recherche de cette amine dans les teintures pour cuir est décrite dans le Manuel suisse des denrées alimentaires (4^{me} édition allemande, p. 408). La description de la méthode souffre malheureusement d'un manque de précision. Entre autres choses, il n'est pas indiqué la nature de l'acide que l'on doit utiliser pour opérer la distillation de l'aniline dans un courant de vapeur d'eau. Par contre, l'identification de l'amine ne donne lieu à aucune remarque importante. Elle doit se faire en utilisant les réactions suivantes:

1. Réaction de Runge. L'addition d'une solution d'hypochlorite de soude donne une coloration rouge-violet à violet-bleu. En agitant la solution colorée avec de l'éther, la solution aqueuse reste bleue tandis que l'éther se colore en rose.
2. Réaction de Dragendorff-Jacquemin. A la solution colorée en rouge-violet par l'hypochlorite, l'addition de phénol et d'ammoniaque fait virer la couleur au bleu.

3. L'eau de brome détermine la formation d'un précipité de couleur chair¹⁾.
4. La solution contenant l'aniline est additionnée d'acide nitrique puis prudemment d'acide sulfurique concentré. Au contact des deux couches, il se forme une zone jaune-brunâtre qui passe rapidement au bleu.

Depuis de nombreuses années notre laboratoire contrôle régulièrement les teintures pour cuir vendues à Genève.

Maintes fois, nous avons eu des contestations avec des industriels au sujet de la présence d'aniline dans les teintures pour cuir. Dans le but d'apporter une contribution à une étude qui semble n'avoir été qu'effleurée dans notre pays, nous avons étudié le dosage de l'aniline dans les teintures pour cuir ainsi que dans les matières colorantes pour étoffes.

Dosage de l'aniline.

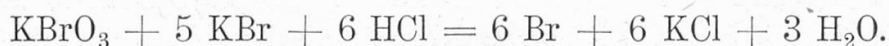
De nombreuses méthodes ont été proposées pour le dosage de l'aniline²⁾. Nous n'avons retenu que celle de *Koppeschaar*³⁾. Elle est simple, précise et, de plus, permet de doser de très faibles quantités d'aniline.

En principe, la méthode consiste à bromer l'aniline avec une quantité dosée de brome, puis à titrer, après réaction, l'excès de brome. La bromuration de l'aniline se fait selon l'équation suivante:



Sur 6 atomes de brome qui participent à la réaction, 3 se fixent sur l'aniline pour former de la tribromaniline.

Le brome est fourni par une solution de bromate et de bromure de potassium que l'on rend acide au moyen d'acide chlorhydrique concentré:



Pour doser l'excès de brome, nous avons choisi la méthode de *Day* et *Taggart*⁴⁾.

Le bromé en excès est décomposé par de l'iodure de potassium et l'iode mis en liberté est titré par une solution d'hyposulfite.

Le dosage de l'aniline se résume donc en un simple dosage iodométrique.

Appareillage.

Le dosage ne nécessite aucun appareil spécial. Nous nous sommes servis de deux burettes graduées de 20 cm³ divisées en vingtième de cm³ et comme récipients de flacons poudriers à large col ajustés à l'émeri d'une contenance de 300 cm³.

¹⁾ Il y aurait lieu toutefois de préciser que le précipité formé par bromuration doit avoir un point de fusion de 119—120° car des substances diverses donnent également des bromures insolubles. Cette remarque se justifie surtout dans le cas des teintures pour cuir. Nous avons pu séparer, au cours de nos analyses, une substance entraînable par la vapeur d'eau en milieu acide et donnant un dérivé bromé blanc et bien cristallisé dont le point de fusion est 185°.

²⁾ A consulter: *Hans Meyer*: *Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen*. Berlin 1933, p. 365.

³⁾ *Reinhardt*: *Chem. Zeit.* T. 17. p. 411 (1893); *Vaubel*: *Journ. Prakt.* (2), T. 67, p. 476 (1903); *Panfilov* et *Kisseleva*: *Zeit. Anal. Chem.*, T. 72, p. 100 (1927), id. T. 75, p. 87 (1925).

⁴⁾ *Day* et *Taggart*: *Ind. Eng. Chem.* T. 20, p. 545 (1928).

L'appareil de distillation comprend un générateur de vapeur, un ballon à distillation et un réfrigérant. Nous avons adopté pour le ballon à distillation, un matras à désagrégation de Kjeldahl d'un volume de 300 cm³ dont le col mesure 10 cm de long. Un bouchon percé de deux trous ferme le col du matras. Par l'un des trous, passe un tube de verre plongeant d'une part dans la substance et connecté d'autre part au générateur de vapeur. Par l'autre trou, passe le tube de dégagement ascendant à boucle. Il est relié au réfrigérant.

Solutions.

1. Solution de «bromate». Dissoudre 18,5 g de bromure de potassium et 1,4 g de bromate de potassium dans 500 cm³ d'eau distillée.
2. Solution titrée d'hyposulfite $\frac{n}{20}$.
3. Solution de iodure de potassium à 20%. Cette solution jaunit rapidement, il est indiqué de ne la préparer que juste avant d'effectuer les dosages.

Méthode de dosage.

1. On fixe d'abord le titre en brome de la solution de bromate. Dans ce but, on introduit dans une série de flacons 5, 10, 20 cm³ de la solution de bromate. On ajoute 50 cm³ d'eau distillée puis 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On ferme rapidement le flacon. La solution se colore en jaune par suite de la mise en liberté de brome. On abandonne le flacon dans un frigo pendant une heure pour le refroidir fortement dans le but d'abaisser la tension de vapeur du brome. On retire le flacon du frigo, puis on soulève légèrement le bouchon. On laisse alors couler entre le bouchon et le col du flacon la solution de iodure de potassium (5 cm³ de la solution de iodure à 20%). Le brome décompose l'iodure de potassium et met en liberté l'iode. On agite le flacon puis on lave au moyen d'eau distillée le bouchon et le col du flacon. Finalement, on titre l'iode au moyen de la solution d'hyposulfite. On calcule aisément à partir de l'iode mis en liberté le titre en brome de la solution de «bromate».
2. On dose l'aniline en introduisant dans un flacon, un volume mesuré d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline. On ajoute un volume de la solution de «bromate» tel qu'après réaction avec l'aniline, il reste un excès de brome. On amène le volume de la solution à 50 cm³ avec de l'eau distillée puis on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On bouche rapidement le flacon, on l'agite puis on l'abandonne dans un frigo jusqu'à ce que le flacon se soit fortement refroidi. Après addition de l'acide, il se forme immédiatement un précipité. La solution doit être colorée en jaune par l'excès de brome. On retire le flacon lorsque sa température est suffisamment basse. On soulève légèrement le bouchon puis on laisse couler entre le bouchon et le col du flacon 5 cm³ (ou plus selon la quantité de bromate employée) de la solution

de iodure de potassium. On agite vigoureusement le flacon puis on lave le bouchon et le col du flacon avec de l'eau distillée. On titre finalement l'iode au moyen de la solution d'hyposulfite.

Identification du précipité.

Lorsqu'on dose l'aniline dans des produits techniques, on doit s'assurer que le précipité est bien formé par de la tribromaniline pure, car la toluidine donne également un précipité avec le brome⁵). Dans ce but, on recueille le précipité sur un filtre, on lave avec de l'eau distillée puis on sèche le filtre. On dissout le précipité sur le filtre au moyen de benzène. La solution benzénique est versée dans un verre de montre. Elle est abandonnée à l'abri des poussières jusqu'à cristallisation de la tribromaniline. Généralement, la tribromaniline cristallise en longues aiguilles colorées en jaune-brunâtre. Pour la purifier, on dissout la tribromaniline dans de l'alcool à 70° chaud. On décolore la solution alcoolique avec une pointe de couteau de noir animal. On filtre la solution. La tribromaniline cristallise par évaporation lente de la solution alcoolique. Les petites aiguilles blanches ont un point de fusion de 119—120°.

Calculs.

Connaissant la quantité de brome Q libérée par un volume V de la solution de bromate et Q' la quantité de brome qui reste en excès après réaction, on en déduit que la quantité Q'' de brome fixée à l'aniline est

$$Q'' = \frac{Q - Q'}{2}$$

ou bien, connaissant la valeur en brome de la solution d'hyposulfite (Q) et le volume (V) d'hyposulfite nécessaire pour doser l'iode libéré par un volume donné de la solution de bromate et V' le volume d'hyposulfite utilisé pour titrer le brome en excès on calcule le brome fixé à l'aniline au moyen de cette formule:

$$\frac{V - V'}{2} \times Q$$

Comme trois molécules de brome se fixent sur l'aniline pour donner de la tribromaniline, 239,76 g de brome équivalent à 93,06 g d'aniline d'où nous calculons le facteur de transformation 0,3881.

Bien que la méthode passât pour une méthode précise, nous avons cependant tenu à vérifier ce fait. Dans ce but, nous avons pesé très exactement 0,12 g d'aniline («Anilin aus Sulfat» de Siegfried & Co., Zofingue). Nous avons transformé l'amine en chlorhydrate puis dissous le sel dans 300 cm³ d'eau distillée (1 cm³ = 0,4 mg d'aniline). Nous avons titré cette solution par la méthode qui vient d'être exposée. Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants:

⁵) Pour séparer l'aniline de la toluidine, consulter: *H. F. Liddel*, *Trans. Soc. Chem. Ind.* T. 44. p. 506 (1935).

cm ³ solution de chlorhydrate d'aniline	mg aniline	cm ³ solution de bromate	V	V'	$\frac{V-V'}{2}$	mg brome fixé par l'aniline	Aniline
3	1,20	3	6,012	4,43	0,791	3,17	1,23
5	2,00	5	10,02	7,35	1,335	5,36	2,08
5	2,00	5	10,02	7,40	1,310	5,26	2,04
10	4,00	10	20,04	14,75	2,645	10,62	4,12
20	8,00	15	30,06	19,65	5,205	20,90	8,11

La méthode est donc précise et très sensible. Nous avons ensuite tenu à constater qu'au cours de la distillation de l'aniline dans un courant de vapeur d'eau, les pertes en aniline sont négligeables ainsi qu'en fait foi le tableau suivant:

cm ³ solution de chlorhydrate d'aniline	mg aniline	cm ³ solution de bromate	V	V'	$\frac{V-V'}{2}$	mg brome fixé par l'aniline	Aniline dosée après distillation
3	1,20	3	6,012	4,45	0,781	3,14	1,22
5	2,00	5	10,02	7,37	1,325	5,32	2,06
10,05	4,02	10	20,04	14,80	2,620	10,52	4,08
20	8,00	15	30,06	19,70	5,180	20,80	8,07

Dans la méthode que nous préconisons pour le dosage de l'aniline dans les teintures pour cuir, nous chassons, en bain acide (2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré), les hydrocarbures par un courant de vapeur d'eau, l'aniline restant fixée à l'état de chlorhydrate. Certains toxicologues prétendent que les sels d'aniline (ils ne spécifient pas la nature de ces sels) se dissocient en présence de beaucoup d'eau et qu'il distille toujours de l'aniline lorsqu'on fait passer un courant de vapeur d'eau dans la solution d'un sel d'aniline. Nous avons fait de nombreux dosages pour vérifier cette théorie. Nous avons introduit dans un ballon à distiller une quantité pesée d'aniline. Nous avons ajouté un acide (chlorhydrique, tartrique) puis nous envoyons dans la solution du sel, un courant de vapeur d'eau. Nous recueillons à deux reprises 50 cm³ de distillat. Après avoir rendu alcalin le contenu du ballon à distiller, nous continuons la distillation jusqu'à ce que nous ayons recueilli 50 cm³ de distillat. Nous avons dosé l'aniline dans les trois distillats:

1^{re} expérience (Aniline: 4,11 mg; acide chlorhydrique concentré: 2 cm³):

	Aniline mg	Aniline mg
Distillat 1 (phase acide)	0,11	0,06
Distillat 2 (phase acide)	0,04	0,04
Distillat 3 (phase alcaline)	3,86	4,00

2^{me} expérience (Aniline: 4,11 mg; acide chlorhydrique concentré: 10 cm³):

	Aniline mg
Distillat 1 (phase acide)	0,06
Distillat 2 (phase acide)	0,03
Distillat 3 (phase alcaline)	4,03

3^{me} expérience (Aniline: 8,11 mg; acide chlorhydrique concentré: 2 cm³):

	Aniline mg	Aniline mg
Distillat 1 (phase acide)	0,05	0,08
Distillat 2 (phase acide)	0,08	0,02
Distillat 3 (phase alcaline)	7,87	7,93

4^{me} expérience (Aniline: 7,98 mg; acide chlorhydrique concentré: 10 cm³):

	Aniline mg
Distillat 1 (phase acide)	0,04
Distillat 2 (phase acide)	0,04
Distillat 3 (phase alcaline)	7,81

5^{me} expérience (Aniline: 12 mg; acide chlorhydrique concentré: 10 cm³):

	Aniline mg
Distillat 1 (phase acide)	0,03
Distillat 2 (phase acide)	0,04
Distillat 3 (phase alcaline)	11,90

6^{me} expérience (Aniline: 8,06 mg; acide tartrique: 5 g):

	Aniline mg
Distillat 1 (phase acide)	0,43
Distillat 2 (phase acide)	0,27
Distillat 3 (phase alcaline)	7,32

Nos expériences montrent qu'il passe dans le distillat de très faibles traces d'aniline lorsqu'on distille une solution d'un sel d'aniline dans un courant de vapeur d'eau. La quantité d'aniline que l'on peut doser dans 100 cm³ de distillat d'une solution acide de chlorhydrate d'aniline varie de 0,07 à 0,15 mg (en moyenne 0,10 mg). Cette quantité est beaucoup plus forte dans le cas du tartrate d'aniline. La recherche de l'aniline dans le distillat au moyen de la réaction de Runge reste toujours négative dans le cas du chlorhydrate; la réaction de Dragendorff-Jacquemin est par contre toujours faiblement positive. Lorsque l'on veut rechercher l'aniline dans un objet quelconque, on doit opérer la distillation en milieu neutre ou alcalin. On risque de commettre une erreur si l'on distille en milieu acide ainsi que le prescrit le Manuel suisse des denrées alimentaires.

Nos expériences ne nous permettent ni d'infirmer ni de confirmer la théorie qui veut que les sels d'aniline se dissocient en présence d'eau et que l'aniline libérée distille dans un courant de vapeur d'eau. En faisant varier les poids d'aniline et d'acide, nous obtenons cependant à peu près la même quantité d'aniline dans le distillat de la solution de chlorhydrate. Nous pensons qu'il ne doit s'agir que d'un simple entraînement mécanique de l'aniline par le courant de vapeur d'eau.

Dans notre méthode de dosage de l'aniline dans les teintures pour cuir, nous entraînons en une seule fois les hydrocarbures et l'aniline libre au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Nous recueillons le distillat dans une solution d'acide chlorhydrique. Le distillat est ensuite redistillé en milieu acide pour séparer les hydrocarbures de l'aniline. Nous avons mesuré les

pertes en aniline qui ont lieu au cours de ces diverses opérations. Nous distillons 4 ou 8 mg d'aniline en présence de 10 cm³ de benzène. Le distillat est recueilli dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré additionnés de 5 cm³ d'eau distillée. Ce distillat acide est ensuite distillé pour séparer le benzène. Enfin, l'aniline est mise en liberté et distillée. Les pertes en aniline ont été de 0,3 mg lorsqu'on distille 4 mg d'aniline et de 0,4 mg en distillant 8 mg.

Si l'on désire faire un dosage rigoureux de l'aniline, on devra tenir compte de cette erreur (qui semble d'autant plus petite que la quantité d'aniline que l'on distille est plus forte) dans les calculs. Pratiquement, toute correction est superflue, tant la quantité d'aniline que contiennent certaines teintures pour cuir d'origine suisse est minime. Ainsi, la teinture «M» dose 0,045% d'aniline. Si l'on introduit une correction dans les calculs, le pourcentage sera de 0,049.

Séparation de l'aniline.

Le Manuel suisse des denrées alimentaires indique que l'on doit opérer la séparation de l'aniline en chassant l'amine en solution faiblement acide au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Il reproduit une phrase imprécise que l'on retrouve dans de nombreux ouvrages. Comme nous l'avons dit, le Manuel n'indique pas la nature de l'acide que l'on doit employer, ce qui est pourtant fondamental. La littérature que nous avons pu consulter n'est pas plus précise ainsi qu'en font foi les citations suivantes:

*Kippenberg*⁶⁾. Au cours de la distillation en solution acide d'une substance contenant de l'aniline, une partie de l'aniline distille car, au contact de l'eau, les sels de l'aniline se dissocient. S'il s'agit d'un dosage quantitatif, la distillation en solution alcaline conduit plus rapidement au but.

*Autenrieth*⁷⁾. L'aniline, base assez faible, forme des sels avec les acides. En les chauffant en présence de beaucoup d'eau, une partie des sels se transforme en aniline et en acide libre. L'aniline se retrouve toujours dans le distillat, même lorsque la distillation a eu lieu en solution fortement tartrique.

*Gadamer*⁸⁾. Le distillat obtenu par distillation d'une solution faiblement acide dans un courant de vapeur d'eau, possède une odeur spéciale. L'aniline ne se sépare pas en gouttelettes huileuses car en solution acide, l'aniline ne distille que très lentement.

*Kohn-Abrest*⁹⁾. Recherche toxicologique: par distillation très prolongée des matières en présence de beaucoup d'eau.

⁶⁾ C. Kippenberger, Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen, p. 29, Berlin 1897.

⁷⁾ W. Autenrieth, Kurze Anleitung zur Auffindung der Gifte, p. 16, Fribourg en Brisgau 1897.

⁸⁾ J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxicologie, p. 346, p. 346, Göttingen 1909.

⁹⁾ E. Kohn-Abrest, Précis de toxicologie, p. 95, Paris 1934.

*Gronover*¹⁰⁾. Comme base faible, l'aniline distille en solution tartrique avec de la vapeur d'eau.

Comment opérer la séparation de l'aniline dans les teintures pour cuir et les teintures pour étoffes.

Les teintures pour cuir (teinte noire) sont, en principe, une dissolution d'un noir d'aniline dans un dissolvant organique (hydrocarbures divers, cyclohexanol, etc.). Dans nos premières expériences, nous avons isolé l'aniline par la méthode suivante: la teinture est rendue fortement acide par de l'acide chlorhydrique concentré (5 cm³) puis les hydrocarbures sont chassés au moyen d'un courant de vapeur d'eau. La solution chlorhydrique est ensuite saturée par de la soude caustique et l'aniline mise en liberté est distillée dans un courant de vapeur d'eau. La base est recueillie puis dosée par la méthode de Koppeschaar. Nous nous sommes rendu compte que cette technique était fautive car des teintures qui ne cèdent pas d'aniline par un traitement à la vapeur d'eau en milieu neutre ou alcalin, en dégagent si l'on opère la première distillation en milieu chlorhydrique. Voici quelques expériences qui illustrent ce fait:

Méthode de séparation.

A. Teinture pour étoffe «C»:

		Aniline
1 ^{re} expérience	1 ^{re} distillation en milieu chlorhydrique pour chasser les acides gras puis 2 ^e distillation en solution alcaline	0,62 %
2 ^e expérience	Distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu neutre	0
3 ^e expérience	Distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu alcalin	0
4 ^e expérience	1 ^{re} distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu neutre	0
	2 ^e distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu alcalin	0
	3 ^e distillation en milieu chlorhydrique suivie d'une dernière distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu alcalin	0,17 %
	Aniline totale après 4 distillations	0,17 %

B. Noir d'aniline en poudre «S»:

1 ^{re} expérience	1 ^{re} distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu neutre	1,62 %
2 ^e expérience	1 ^{re} distillation dans un courant de vapeur d'eau en solution chlorhydrique suivie d'une 2 ^e distillation en milieu alcalin	3,80 %
3 ^e expérience	1 ^{re} distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu neutre	1,80 %
	2 ^e distillation en solution alcaline	0,37 %
	3 ^e distillation en solution chlorhydrique suivie d'une 4 ^e distillation en milieu alcalin	0,11 %
	Aniline totale après 4 distillations	2,28 %

¹⁰⁾ A. Gronover, Ausmittelung der Gifte im Handbuch der Lebensmittelchemie, T. 2, 2^e partie, p. 1318.

4 ^e expérience	1 ^{re} distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu neutre	Aniline 1,60 %
	2 ^e distillation en solution chlorhydrique	
	3 ^e distillation en milieu alcalin	0,57 %
	Aniline totale après 3 distillations	2,17 %

C. Noir d'aniline en poudre «N.F.»):

1 ^{re} expérience	Distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu neutre	1,66 %
2 ^e expérience	1 ^{re} distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu chlorhydrique	
	2 ^e distillation dans un courant de vapeur d'eau en milieu alcalin	3,78 %

Comme on peut le constater, la teinture pour étoffe «C» ne donne pas d'aniline en distillant la substance dans un courant de vapeur d'eau soit en milieu neutre soit en milieu alcalin. Il semble donc que cette teinture ne contienne ni aniline libre ni sels d'aniline. Par contre, si l'on traite la dite teinture en milieu chlorhydrique dans un courant de vapeur d'eau en vue de séparer certaines substances tels que des acides gras, on peut constater la formation d'une quantité assez importante d'aniline (0,62%). Nous ne pouvons nous expliquer ce fait car nous ne connaissons pas la méthode de fabrication des noirs d'aniline entrant dans la composition de cette teinture pour étoffe. La même observation peut être faite sur les noirs d'aniline utilisés en Suisse par certains fabricants de teintures pour cuir.

Alors que le noir d'aniline «S» cède 1,62% d'aniline par une distillation à la vapeur d'eau en milieu neutre, le même noir libère deux fois plus d'aniline si l'on fait une première distillation en milieu chlorhydrique puis une seconde distillation en milieu alcalin.

Pour éviter des causes d'erreurs, on doit donc chasser l'aniline en milieu neutre. On ne doit donc pas éliminer les hydrocarbures en acidifiant la teinture puis en la distillant dans un courant de vapeur d'eau car dans ce cas, on risquerait d'engendrer de l'aniline qui ne se trouve pas à l'état libre dans la teinture. On ne doit pas, d'autre part, distiller la teinture en milieu alcalin pour ne pas détruire les sels d'aniline car l'Ordonnance prohibe l'aniline et non pas les composés d'aniline. Il est vrai qu'une distillation en milieu neutre donnera aussi bien l'aniline libre qu'une faible partie de l'aniline liée à des acides organiques.

Dosage de l'aniline dans les teintures pour cuir et les noirs d'aniline.

Introduire dans le ballon à distiller 10 g de teinture ou 0,3 g de noir d'aniline. Ajouter 25 cm³ d'eau distillée et distiller dans un courant de vapeur d'eau. On recueille le distillat dans un petit ballon dans lequel on a mis au préalable 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 10 cm³ d'eau distillée. Arrêter la distillation lorsqu'on a distillé 100 cm³ de liquide et vérifier au moyen des réactions de l'aniline qu'il ne passe plus d'aniline. Verser le distillat dans le ballon à distillation et soumettre le liquide à

une distillation à la vapeur d'eau. Lorsque 50 cm³ d'eau ont distillé, recueillir encore 5 cm³ de distillat dans une éprouvette. Ajouter quelques gouttes de la solution de bromate puis de l'acide chlorhydrique concentré. Si le liquide ne se trouble pas immédiatement, arrêter la distillation. Si oui, prolonger la distillation jusqu'à ce qu'une nouvelle prise de 5 cm³ de distillat ne se trouble pas immédiatement après l'addition de la solution de bromate et d'acide chlorhydrique concentré. Cette première opération a pour but d'éliminer des impuretés qui donnent un précipité avec le brome. Toutes les teintures pour cuir que nous avons examinées ont donné un précipité avec le brome. Le précipité recristallisé fond très nettement à 185°. Il ne s'agit donc ni d'aniline ni de toluidine. Après cette vérification, laisser refroidir le ballon. Ajouter 10 g de chlorure de sodium puis rendre le liquide alcalin avec une solution de soude caustique. Distiller dans un courant de vapeur d'eau et recueillir le distillat dans un flacon chargé de 10 cm³ d'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$. Distiller 50 cm³ de liquide. La totalité de l'aniline se trouve dans le distillat si la teinture ne contient qu'une faible quantité d'aniline. Par mesure de précaution, distiller une nouvelle portion de 50 cm³ dans un second flacon poudrier.

Ajouter au distillat un volume mesuré de la solution de bromate puis 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Boucher rapidement et agiter le flacon. Après $\frac{1}{2}$ heure, porter le flacon dans un frigo où il doit rester jusqu'à ce qu'il soit bien refroidi. A ce moment, sortir le flacon du frigo, soulever légèrement le bouchon puis laisser couler entre le col du flacon et le bouchon 5 cm³ de la solution de iodure de potassium (ou plus selon la quantité de bromate utilisée). Dans nos expériences, nous n'avons jamais utilisé plus de 15 cm³ de la solution de bromate.

Agiter le flacon, laver le bouchon et le col du flacon avec de l'eau distillée. Titrer finalement l'iode mis en liberté par la solution d'hyposulfite. Le poids de brome fixé à l'aniline multiplié par le facteur 0,3881 donne le poids de l'aniline contenu dans la prise.

Analyse de quelques teintures pour cuir.

Nous avons prélevé dans le commerce genevois des teintures pour cuir. Sur 5 échantillons prélevés, trois présentaient une réaction très nette de l'aniline. Nous avons analysé ces teintures par la méthode qui vient d'être exposée. Les résultats de nos analyses sont consignés dans le tableau ci-dessous:

Teintures	Aniline	Point de fusion du dérivé tribromé
« M »	0,045 %	120°
« N. F. »	0,047 %	120°
« S »	0,065 %	120°

Nous avons ensuite prié les fabricants de teintures pour cuir de bien vouloir nous céder un échantillon du noir d'aniline qu'ils utilisaient. Voici les résultats des analyses des noirs d'aniline:

Noirs d'aniline	Aniline	Point de fusion du dérivé tribromé
« M »	1,62 %	120°
« N. F. »	1,66 %	120°
« S »	1,27 %	119,5°

Discussion des résultats.

Les résultats de notre enquête montrent qu'à côté de quelques marques de teintures pour cuir exemptes d'aniline, certaines autres en renferment de minimes quantités. En vertu de l'article 480 de l'Ordonnance fédérale, toutes les teintures qui renferment de l'aniline doivent être retirées du commerce.

Cependant, on peut se demander si l'Ordonnance n'est pas trop sévère et s'il n'y aurait pas lieu d'admettre une tolérance pour les produits qui contiennent que de très faibles quantités d'aniline. Constatons que malgré tout le zèle que les Services de Contrôle mettent à dépister les produits condamnables, il n'est malheureusement pas possible ni de les trouver immédiatement dans le commerce, ni de les éliminer sur le champ. Il découle de ces circonstances qu'un certain nombre de bouteilles de teinture sont vendues avant l'intervention des services compétents. Pourtant, à notre connaissance, aucun cas d'intoxication par des teintures pour cuir n'a été signalé ces dernières années. Pour répondre à la question que nous avons posée, il y a lieu de préciser les notions que l'on possède aujourd'hui sur la toxicité de l'aniline¹¹⁾.

L'action toxique de l'aniline s'exerce d'une part sur le sang et d'autre part sur le système nerveux central, ce qui différencie l'aniline des autres poisons du sang. L'hémoglobine est transformée en méthémoglobine. Selon Heubner, Ellinger et Lipschuetz, l'aniline subirait dans l'organisme une oxydation en aminophénol. La phénylhydroxylamine serait un stade intermédiaire de l'oxydation. L'aminophénol serait éliminé à l'état d'acide aminophénolsulfonique. Dans les cas graves d'intoxication, on a observé l'hémolyse des globules rouges.

L'action sur le système nerveux central se manifeste d'abord par une excitation puis par l'accélération de la respiration, par de la fatigue, perte de connaissance enfin par la paralysie du système nerveux central.

L'aniline exerce une action irritante caractéristique sur les voies urinaires. Elle se traduit par une irritation chronique de la vessie ou par la formation de tumeurs bénignes ou malignes.

On estime que la dose d'aniline mortelle pour le chat est de 0,1 à 0,2 g par kilo, à 0,5 g par kilo pour le chien et à 0,3 g par kilo pour l'homme. Si les cas d'intoxication professionnelle par l'aniline sont très fréquents,

¹¹⁾ *Richet*, Dictionnaire de physiologie, T. I, p. 550: aniline; *Lehmann*, Gewerbehygiene in Rubner, Gruber et Ficker: Handbuch der Hygiene, T. 4, 2^e partie, p. 258: aniline; Bureau International du travail: «Hygiène du travail», publication 98: aniline; *Flury* et *Zernik*, Schädliche Gase, Berlin 1931.

par contre, les périodiques médicaux ne signalent que rarement des accidents causés par l'aniline contenue dans les teintures pour chaussures.

Nous avons réuni la bibliographie concernant les intoxications par des chaussures noircies par l'aniline ou une couleur contenant de l'aniline¹²).

La plupart des auteurs de ces mémoires ont décrit avec beaucoup de détails les symptômes de l'intoxication par l'aniline. Ils ont malheureusement négligé de publier les rapports d'analyse des teintures incriminées. Nous ne pourrions donc tirer de ces travaux que peu de renseignements précis sur la teneur des teintures en aniline.

Les manifestations de l'intoxication frappent par leur soudaineté et leur violence lorsque les chaussures ont été portées quelques heures après avoir été teintes. L'intoxication est moins forte dans le cas où les victimes ont chaussé leurs souliers deux ou trois jours après l'opération de teinture.

Nous laisserons de côté les travaux qui n'intéressent que les médecins pour nous arrêter aux cas d'intoxications où la description des symptômes est accompagnée de l'analyse de la teinture qui a causé les accidents.

Landouzy et Brouardel signalent le cas d'une intoxication violente de plusieurs enfants qui ont porté des chaussures noircies au moyen d'une teinture contenant 90,9% d'aniline.

Arradon rapporte le cas d'officiers intoxiqués après avoir chaussé des souliers vernis avec une teinture contenant 0,6% d'aniline.

Kling a publié plusieurs cas d'accidents dus à des chaussures vernies. Un seul cas nous intéresse, celui où l'intoxication a été provoquée par une teinture contenant 47% d'aniline. La victime a porté des chaussures teintes 5 jours auparavant.

En Suisse, l'anilisme est une maladie fort répandue parmi les ouvriers travaillant dans les usines chimiques. De nombreuses thèses ont paru sur ce sujet¹³). Aucune ne rapporte un cas d'intoxication par des chaussures teintes au moyen d'un produit contenant de l'aniline. Nous n'avons trouvé dans la littérature médicale de la Suisse Romande qu'un cas déjà ancien. M. Audéoud a attiré l'attention des médecins sur un cas d'intoxication chez un enfant de trois ans¹⁴). Les chaussures qui ont provoqué les accidents

¹²) Landouzy et Brouardel, Bull. Acad. Méd., 3^e série, T. 44, p. 114 (1900); Lop, Bull. Acad. Méd., 3^e série, T. 46, p. 216 (1901); Brouardel, Intoxications par des chaussures teintes au noir d'aniline. Ann. Hyg. et Méd. Lég. juillet 1902; Besson, Empoisonnement par la teinture pour chaussure. Journ. Soc. Méd. Lille, 18 mai 1902; Creyx, Empoisonnement par les chaussures noircies par l'aniline. Journ. Méd. Bordeaux, 3 août 1913; J. Travail, Les intoxications aiguës par l'aniline. Thèse Méd. Lyon 1921; Kling, Accidents causés par les teintures organiques utilisées pour les chaussures, étoffes, fourrures ainsi que pour la préparation de certains fards. Bull. Acad. Méd., T. 103 (I), p. 690 (1930); Arradon, Les intoxications par l'aniline. Thèse Méd. Paris 1934.

¹³) Hess, Erfahrung über gewerbliche Intoxicationen und deren Beziehung zum schweizerischen Fabrikhaftpflichtgesetz. Thèse Méd. Zurich 1911; Haldimann, Contribution à l'étude de l'intoxication par l'aniline. Thèse Méd. Lausanne 1929; Friedländer, Ueber die in den Jahren 1922—1927 in der Schweiz beobachteten gewerblichen Anilinvergiftungen. Thèse Méd. Bâle 1931; Bonzanigo, Ueber Spätfolgen nach gewerblichen Vergiftungen mit Anilin. Thèse Méd. Bâle 1931.

¹⁴) Audéoud. Intoxication par l'aniline chez un enfant de trois ans. Revue Méd. Suisse Romande, 1901, p. 770.

avaient été noircies avec une teinture «contenant de l'aniline libre en quantité».

Il ressort de l'examen de ces travaux que les teintures pour cuir qui ont causé des intoxications contiennent une très forte proportion d'aniline, une seule fait exception, elle contient 0,6% d'aniline. Si l'on confronte les résultats de nos analyses avec les chiffres donnés dans ces travaux on remarquera d'emblée que les teintures que nous avons analysées ont une teneur beaucoup plus faible en aniline (environ dix à treize fois moins que dans la teinture signalée par Arradon comme ayant provoqué une intoxication). On comprend aisément que ces teintures, très répandues dans le commerce suisse, n'aient jamais causé d'accident.

En conséquence, nous proposons de modifier l'article 480 de l'Ordonnance fédérale et d'admettre une tolérance pour les teintures pour cuir qui contiennent moins de 0,1% d'aniline.

Résumé.

1. Nous avons étudié le dosage de l'aniline par la méthode de Koppeschaar.
2. Nous avons adapté cette méthode au dosage de l'aniline contenue dans les teintures pour cuir et les teintures pour étoffes.
3. Nous avons dosé l'aniline contenue dans des teintures pour cuir vendues en Suisse.
4. Nous proposons d'admettre une tolérance pour les teintures pour cuir qui contiennent moins de 0,1% d'aniline.

Die Lebensmittelchemie am X. Internationalen Chemiekongress in Rom

(15.—21. Mai 1938).

In einem einleitenden Vortrag zeigt Lampitt (London), dass heute die *Lebensmittelchemie* folgende *Hauptlinien* aufweist: 1. Forschungen an landwirtschaftlichen Versuchsanstalten, um die Selbstversorgung des eigenen Landes durch Höchsterträge zu ermöglichen. 2. Forschungen an Kälteversuchsanstalten, die sich mit der Frischhaltung der Lebensmittel befassen (Aufbewahrung und Transport), um sie dem Publikum zu jeder Jahreszeit zur Verfügung stellen zu können. 3. Ausarbeitung einheitlicher Untersuchungsmethoden, welche die Qualität der Lebensmittel sichern sollen.

Dann besprach in einem Hauptvortrag v. Euler (Stockholm) die *Wirkstoffe oder Ergone* (Vitamine, Hormone und Fermente) und ihre Vorstufen in unserer Nahrung und unsern Organen. In letzter Zeit tritt immer mehr der Gedanke in den Vordergrund, dass erst die Beziehungen der Ergone zueinander ein vollständiges Bild ihrer Bedeutung für den lebenden Organismus ergeben können. Von einigen gut bekannten Vitaminen ist die Funktion als Co-Enzym oder als koeptische Gruppe eingehend studiert worden. Diese sind also direkt am Stoffwechsel, z. B. am Zuckerabbau als Biokatalysatoren beteiligt, und ihre Zufuhr durch die Nahrung in gewissen Quantitäten bedingt