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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 4

Artikel: Utilisation, recherche et dosage du protoxyde d'azote (NO) dans les denrées alimentaires = Die Verwendung von Stickstoffoxydul (NO) bei der Behandlung von Lebensmitteln sowie dessen Prüfung und Bestimmung

Autor: Potterat, M. / Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982462

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

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

Utilisation, recherche et dosage du protoxyde d'azote (N_2O) dans les denrées alimentaires

Die Verwendung von Stickstoffoxydul (N_2O) bei der Behandlung von Lebensmitteln sowie dessen Prüfung und Bestimmung

Par *M. Potterat* et *O. Högl*
(Laboratoire du Service fédéral de l'hygiène publique, Berne)

I. Teil

Physiologische und toxikologische Eigenschaften des Stickstoffoxyduls

Von *O. Högl*

1.

Seit einigen Jahren hat im Auslande, speziell in Italien und in den Vereinigten Staaten von Amerika, ein Verfahren zur Schlagrahmbereitung Eingang gefunden, welches darin besteht, den Rahm unter Druck mit einem zweckentsprechenden Gas zu sättigen, worauf bei Druckverminderung dieses Gas sich ausscheidet, jedoch durch den Rahm in Form feinster Bläschen festgehalten wird und damit eine beträchtliche Volumenvergrösserung des Rahmes mit sich bringt. Mit den von uns geprüften Apparaten liess sich eine Volumenvermehrung auf etwa den 4fachen Betrag feststellen. Für den erwähnten Zweck wurde bisher in erster Linie Stickstoffoxydul (N_2O) vorgeschlagen. Neuerdings scheinen auch organische fluor- und chlorhaltige Verbindungen, die sogenannten Freongase (Chlorfluoromethane und -aethane) Beachtung gefunden zu haben. Permanente Gase, wie etwa Stickstoff und Wasserstoff, scheinen sich nicht zu eignen und auch Kohlendioxyd ist offenbar nicht zweckmässig.

2. Physiologische Eigenschaften des N_2O

Wie oben bereits erwähnt, kommt vorläufig nur N_2O als geeignetes Gas zur Erzeugung von Schlagrahm in Frage. Bevor an eine Verwendung im Lebensmittelgewerbe in der Schweiz gedacht werden konnte, musste die Frage einer allfälligen Toxizität gründlich abgeklärt werden. Bekanntlich findet dieses Gas in starkem Masse in der Narkose Anwendung. Es musste möglich sein, gewisse Schlüsse auf Grund der dort erkannten Eigenschaften desselben zu ziehen, um so mehr, als es sich bei der Narkose um viel grössere Gasmengen handelt, die in den menschlichen Körper gelangen, als bei der Verwendung im Lebensmittelgewerbe.

Bei Genuss von Schlagrahm kann wohl kaum eine viel grössere Menge als 1—2 dl Rahm in kurzer Zeit konsumiert werden. Bei Annahme einer vierfachen Volumenvergrösserung würde eine solche Menge ungefähr 400—800 cm^3 Schlagrahm ergeben. Nach Abzug des Rahmvolumens verbleiben etwa 300—600 cm^3 als Gasvolumen, welche Menge demnach letzten Endes als Stickstoffoxydul in den Magen und Darm des Konsumierenden gelangen würde.

Die N_2O-Narkose zeichnet sich dadurch aus, dass sehr grosse Mengen und hohe Konzentrationen des Gases Anwendung finden müssen, bis überhaupt eine narkotische Wirkung bemerkbar wird. So lässt sich mit einer Konzentration von 80 % N_2O und 20 % Sauerstoff noch keine chirurgische Narkose erzielen. Erst höhere Konzentrationen, z. B. 85 : 15, verbunden mit einem gewissen Überdruck, führen dazu. Hat sich diese Konzentration mit dem Körper ins Gleichgewicht gesetzt, so enthält allein das Blut der betreffenden Person annähernd 1,75 l N_2O, der gesamte Körper schätzungsweise das 10fache, das heisst zirka 17,5 l[1]). Solche Konzentrationen führten bei Tierversuchen (an Hunden) selbst nach 72stündiger Dauer zu keinerlei bemerkbaren dauernden Schädigungen[2]). Bekanntlich fehlen nach einer Stickstoffoxydul-Narkose die unangnehmen Nachwirkungen, wie sie für die meisten andern Narkosearten typisch sind, vollkommen. Es deutet dies wohl dahin, dass neben der narkotisierenden keine andere Beeinflussung des Körpers erfolgt. Eine Konzentration, die also die mit dem Rahmgenuss eintretende um etwa das 40fache übersteigt, wurde selbst bei 72stündiger Dauer als nicht schädigend erkannt. Der Vergleich der wirksamen Mengen würde noch ein viel günstigeres Verhältnis ergeben, weil die Aufnahme mit dem Rahm nur relativ kurzzeitig ist.

Auf welchem Vorgang beruht nun aber die Wirkung des N_2O? Bekanntlich ist das Gas chemisch sehr indifferent, es verlässt den Körper im gleichen Zustande, in dem es aufgenommen wurde[3]). Blut nimmt nach *Bock* gleich viel N_2O auf, wie die gleiche Menge Wasser bei gleicher Temperatur. Es scheint sich demnach um einen rein physikalischen Lösungsvorgang zu handeln, da sonst die Resorptionsgrösse eine Veränderung erfahren müsste. Auffällig ist die gute Löslichkeit in Lipoiden, die die Löslichkeit in Wasser um ein mehrfaches übersteigt[4]).

Dennoch ist das Gas auch in Wasser relativ gut löslich. Darum ist es verständlich, dass es sich mit grosser Geschwindigkeit im Organismus verbreitet. Schon wenige Minuten nach Beginn der Inhalation erscheint das Blut damit gesättigt. Da aber andererseits keinerlei stabile Bindung mit irgend einem Bestandteil des Organismus einzutreten scheint, versteht man, dass der Resorptionsgeschwindigkeit auch eine grosse Eliminationsgeschwindigkeit gegenüber steht, die das Gas wieder aus dem Körper verschwinden lässt, sobald die Inhalation aufhört. So zeigte *Niclou*[5]), dass Hundeblut, welches am Ende der Narkose 25,3 cm^3 N_2O pro 100 g Blut enthielt, nach 2 Minuten nurmehr 1,7 cm^3 aufwies. Nach 5 Minuten war im arteriellen Blut überhaupt kein N_2O mehr nachweisbar. Es spricht also vieles dafür, dass die Stickoxydul-Narkose nicht mit einer chemischen Wirkung auf das Körpergewebe verbunden ist, sondern dass eventuell

eine Art Massenwirkung des in Lipoiden gelösten N_2O eintritt, die im Sinne einer Herabsetzung der Nervenerregbarkeit bis zu Anästhesie wirksam wird. Die kleinste überhaupt bemerkbare Menge wurde von *Davidson* [6]) in einer Konzentration von 4 % erblickt. Bei dieser Einwirkung wurde nach 6 Minuten langer Inhalation ein Gefühl von Leichtigkeit im Kopfe ("of lightness in the head") bemerkt. Bei Annahme eines Atmungsvolumens von 15 l pro Minute kommt man bei 4 % N_2O in 6 Minuten zu einer Aufnahme von 3600 cm^3 Stickstoffoxydul, also ungefähr der 5—10fachen mit Rahm maximal aufgenommenen Menge. Kann nun die Inhalation mit einer Aufnahme durch die Verdauungsorgane verglichen werden? Hier dürfte wohl die Annahme berechtigt sein, dass eine Aufnahme durch die Lunge das Gas vollständiger ins Blut übergehen lässt, als dies bei einer Aufnahme durch den Magen-Darmkanal der Fall sein würde. Da die Aufnahme aus dem Verdauungstrakt sicherlich auch relativ langsam, die Ausscheidung durch die Lunge, wie oben dargelegt, sehr rasch vor sich geht, ist auch nur mit einer sehr geringen Konzentration im Blute zu rechnen.

Aus diesen Tatsachen kann geschlossen werden, dass reines Stickstoffoxydul in der bei Erzeugung von Schlagrahm zur Resorption gelangenden Menge sicherlich beträchtlich unter der Schwelle jeder bemerkbaren Wirkung bleibt. *Meneghetti* [7]) hat nun noch an Tieren und Menschen direkt diesbezügliche Versuche vorgenommen. Ein Hund erhielt mit N_2O behandelten Rahm in einer Menge, die auf einen 60 kg schweren Menschen umgerechnet 2,7 kg betragen würde, ohne dass irgendwelche bemerkbare Schäden eintraten.

10 ausgewachsene Mäuse wurden 15 Tage lang ausschliesslich mit durch N_2O behandeltem Rahm ernährt. Auf einen Menschen normalen Gewichtes umgerechnet ergibt sich in diesem Falle eine Tagesration von 20 kg Rahm! Unterschiede gegenüber Kontrolltieren, die Rahm ohne N_2O erhielten, liessen sich nicht feststellen.

Schliesslich stellte *Meneghetti* auch Versuche an sich selber und an Kindern an, wobei täglich auf nüchternen Magen zirka 100 g Rahm mit N_2O verabreicht wurden. Beschwerden traten in keiner Weise ein.

3. Hygienische Aspekte des Verfahrens

Bart [8]) hat zu Beginn der 20er Jahre Arbeiten mit N_2O («Nitral») durchgeführt, die im Sinne der hier in Frage stehenden Anwendung beträchtliches Interesse bieten. «Nitral» wurde nicht zur Erzeugung von Schlagrahm, sondern zur Konservierung von Fleisch und Milch empfohlen, wobei sich zeigte, dass mit N_2O unter 20—40 Atmosphären Überdruck imprägnierte Milch sich 30 und mehr Tage in bakteriologisch und organoleptisch unveränderter Form erhielt. Nach Entspannung wurde diese konservierte Milch als solche oder zu Schleim verarbeitet, an Säuglinge abgegeben. Keinerlei nachteilige Wirkungen waren feststellbar. Bei höherem Druck kommt demnach dem N_2O eine gute bakterienhemmende Wirkung zu.

Um festzustellen, wie hoch der Druck in den Gefässen bei der Schlagrahmbereitung ansteige, wurden in unserem Laboratorium folgende Berechnungen und Versuche vorgenommen:

Volumen eines Druckgefässes amerikanischer Herkunft:	700	cm^3
Gewicht des N_2O in der Ladepatrone («Charger»)	10	g
10 g N_2O entsprechen bei 0^0	5,0	Litern
bei 20^0	5,3	Litern

Werden 5,3 Liter auf ein Volumen von 0,7 Liter komprimiert, so ergibt sich ein Druck von zirka *7,6 Atmosphären.*

Die direkte Messung ergab folgendes:

Gefäss amerik. Herkunft ohne Rahm, mit «Charger» geladen: zirka 7 Atm.
Gefäss mit 3 dl Rahm, mit «Charger» geladen: zirka 8 Atm.

Meneghetti [7]) führt bei italienischen Apparaten ähnliche Daten auf.

Bei den für die Schlagrahmbereitung üblichen Drucken ist demnach, auf Grund der Beobachtungen von *Bart,* keine wesentliche Bakterienhemmung zu erwarten, da diese erst bei zirka 6 Atmosphären überhaupt bemerkbar wird und erst, wie erwähnt, bei 20—40 Atmosphären ihre volle Wirkung erreicht.

Dennoch wurde von den Herstellerfirmen behauptet, dass sich Rahm in den Druckgefässen unter N_2O-Druck wesentlich länger unverdorben erhalte, als ohne solche. Diese Tatsache sowie die Bereitung des Schlagrahms sozusagen im letzten Moment vor dem Genuss, die viel geringere manuelle Bearbeitung (ohne Schaumschläger) und die geringere Kontaminationsmöglichkeit von aussen, infolge des geschlossenen Gefässes, wurden als besondere Vorteile hygienischer Art hervorgehoben. Hier ist nun umgekehrt einzuwenden, dass eine Apparatur dieser Art, auch wenn sie in der Regel gut durchkonstruiert ist und eine leichte Reinigung gestattet, dennoch sorgfältiger Pflege bedarf, wenn sie nicht zu ungünstiger Beeinflussung des Inhaltes führen soll. Sei dem wie ihm wolle, so schien es uns von einigem Interesse zu sein, das Verhalten des Rahmes unter dem Einfluss des Gases unter N_2O-Druck zu verfolgen. Eine erste Orientierung dieser Art erhielten wir von Herrn Dr. *J. Deshusses,* Kantonschemiker von Genf, welcher die Freundlichkeit hatte, uns ein Versuchsprotokoll zu überlassen, dem folgende Werte entnommen werden konnten:

Mit einem Druckapparat, bei welchem reines N_2O zur Verwendung gelangte, wurden folgende Versuche angestellt:

Rahm bei Beginn des Versuches		Nach einer Woche Aufbewahrung im Kühlraum	
		unter N_2O Druck	im ursprüngl. Gefäss
Geruch, Geschmack	normal	normal	käsig - ranzig
Säure, g/l	4,5	16,8	19,5

Wenn bei diesem Versuch die Säurebildung durch das N_2O auch nicht wesentlich beeinflusst wurde, scheint doch die Entwicklung von Bakterien, die die Reinheit von Geruch und Geschmack stärker beeinflussen, hintangehalten worden zu sein.

Um weiteres Material zu beschaffen, führten wir folgende Untersuchungen durch:

1. Gefässe normal gereinigt, nicht sterilisiert (Bedingungen der Praxis) Rahm: Handelsprodukt, pasteurisiert.

Aufbewahrung: bei allen Versuchen 20°.

	Ohne Druck		Druckgefässe			
	a) im ursprünglichen Gefäss		b) 95 % N_2O + 5 % CO_2 (USA-Produkt)		c) N_2O rein (italienisches Produkt)	
	SH*)	Spr.**)	SH*	Spr.**)	SH*	Spr.**)
24. 2. 51 (sofort nach Füll'g)	3,6	einwandfrei	7,8	einwandfrei	3,6	einwandfrei
26. 2. 51	15,6	leicht sauer	11,2	einwandfrei	19,8	sauer
27. 2. 51	23,9	sauer, leicht ranzig	21,8	sauer	24,4	sauer
1. 3. 51	25,5	sauer u. ranzig	25,5	sauer u. ranzig	30,7	sauer u. ranzig

*) Säuregrad nach *Soxhlet-Henkel* **) Sinnenprüfung: Geruch und Geschmack

Die Untersuchung zeigt zunächst, dass die Imprägnierung mit einem Gas, welches CO_2 enthält, den Säuregrad beträchtlich beeinflusst.

Es ergibt sich sofort nach der Füllung bei Versuch b) eine deutliche Erhöhung des SH um 4,2°, was durch die Mitbestimmung der Kohlensäure bedingt ist. Dennoch zeigt derselbe Rahm nach 48 Stunden, bei Zimmertemperatur aufbewahrt, einen geringern Säuregrad als a) und c). Zieht man auch hier die 4,2° ab, die durch den CO_2-Gehalt bedingt sind, so ergibt sich folgende Reihe:

Rahm	a)	b)	c)
Nach 48 Stunden	15,6 SH	7,2 SH	19,8 SH
Nach 72 Stunden	23,9 SH	17,6 SH	24,4 SH

Nach 72 Stunden haben sich die Werte etwas ausgeglichen. Dennoch zeigte Rahm b) auch nach 72 Stunden organoleptisch noch wesentlich günstigere Eigenschaften als a) und c). Nach 48 Stunden war er noch ganz normal, während a) und c) schon deutlich sauer schmeckten.

2. Gefässe sterilisiert. Rahm und dessen Aufbewahrung wie bei 1.

	Ohne Druck				Druckgefässe			
	a) in Glasgefäss				b) 95 % N_2O + 5 % CO_2 (USA-Produkt)		c) N_2O rein (ital. Produkt)	
	mit Watte-verschluss		mit Glas-stopfer					
	SH	Spr	SH	Spr	SH	Spr	SH	Spr
5. 3. 51 (sofort nach Füll'g)	3,6	einw'frei	3,6	einw'frei	6,8	einw'frei	3,6	einw'frei
6. 3. 51	4,2	einw'frei	4,7	einw'frei	6,8	einw'frei	4,2	einw'frei
7. 3. 51	23,1	sauer	21,6	sauer	13,5	einw'frei	17,4	l. sauer
8. 3. 51	27,0	sauer	25,0	sauer	26,0	sauer	24,0	sauer

Dieser zweite Versuch, bei dem Zufälligkeiten offenbar weniger wirksam waren, zeigt in eindringlicher Weise den Einfluss des Gasdruckes. Auch das reine N_2O (Versuch c) wirkt leicht hemmend auf die Entwicklung der Milchsäure-Erreger.

Sehr deutlich ist dagegen die Verbesserung der Haltbarkeit bei Versuch b) (N_2O + CO_2). Wird hier die zusätzliche Säure, die durch Imprägnierung mit CO_2 bedingt ist, in Abzug gebracht, so zeigt sich eine sehr beträchtliche Verlangsamung der Säuerung:

	a)	b)		c)
0 Stunden SH	3,6	3,6	3,6	3,6
24 Stunden SH	4,2	4,7	3,6	4,2
48 Stunden SH	23,1	21,6	**10,3**	17,4
72 Stunden SH	27,0	25,0	23,0	24,0

Ein Druck von 7—8 Atmosphären N_2O bedingt demnach, im Einklang mit den Versuchen von *Bart*, nur geringe Haltbarkeitsverbesserung. 5 % CO_2 als Beimischung genügen dagegen, um die Haltbarkeit unter recht ungünstigen äussern Bedingungen um gut 24 Stunden zu verlängern. Ähnlich wie beim *Böhi*-Verfahren zur Konservierung von Süssmost, wirkt demnach CO_2 bei solchen Drucken bereits sehr deutlich keimhemmend ein. Damit wird dieser Zusatz bei dem einen der von uns geprüften Verfahren auch erklärlich.

Es kann also effektiv von einer gewissen Verbesserung der Haltbarkeit, speziell bei Kombination von N_2O mit CO_2, gesprochen werden. Verbunden mit einigen andern Vorteilen kann also dieses Verfahren der Schlagrahmbereitung vom Standpunkt der Hygiene eher günstiger taxiert werden, als das bisher übliche Rahmschlagen.

In den Jahren 1948/49 erfolgten mehrfach Anträge auf Zulassung des N_2O für die Bereitung von Schlagrahm. Die oben dargelegten Verhältnisse wurden bei Anlass einer Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz im Juli 1949 behandelt. Man kam zum Schlusse, dass keine Gefahren

beim Gebrauch des Gases für den genannten Zweck zu erwarten sind, dass jedoch die Frage als Ganzes, insbesondere was die Prüfung des Gases auf Reinheit anbetrifft, durch das Eidg. Gesundheitsamt zu untersuchen sei. In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit sind die Ergebnisse der theoretischen und praktischen Untersuchungen, die durch Herrn *M. Potterat* in unserem Laboratorium in diesem Sinne durchgeführt wurden, zusammengestellt. In den «Schlussfolgerungen» am Ende des IV. Teiles findet sich eine Aufstellung der Bedingungen, denen ein für den genannten Zweck in den Verkehr gebrachtes Gas entsprechen muss, wenn es als genügend rein gelten soll.

IIe Partie

De quelques généralités sur le protoxyde d'azote

Par *M. Potterat*

Les désignations les plus courantes de ce gaz sont «protoxyde d'azote» et «gaz hilarant» en français, «Stickoxydul» et «Lachgas» en allemand.

Le protoxyde d'azote, découvert par Priestley en 1776, est un gaz incolore, ayant une odeur faible et agréable ainsi qu'une saveur douceâtre.

1. Propriétés du N_2O

Ses constantes physiques sont [9]):

Densité à 0° et 760 mm (air égal à 1)	1,5229
Poids de 1 litre de gaz (à 0° et 760 mm)	1,9777 g
1 kg de gaz correspond donc à (0° et 760 mm)	506 l
Point d'ébullition	— 90°
Point de fusion	—115°
Pression de 1 kg de gaz à 20° en bombe de 1,34 l	54,3 atm.

Le protoxyde d'azote est absorbé par un grand nombre de liquides, entre autres l'eau, certains acides, des solutions salines, les liquides organiques, huiles et graisses etc. Pour chacun de ces liquides l'absorption aura une certaine valeur, que l'on peut exprimer de deux manières différentes [9]):

a) *Le coefficient d'absorption de Bunsen* (β'), soit le volume de N_2O, réduit à 0° et 760 mm, absorbé à la température ambiante par l'unité de volume de dissolvant, lorsque la pression partielle du gaz est de 760 mm.

b) *La solubilité d'Ostwald* (λ) (= coefficient le partage), soit le rapport de la concentration du gaz dans la phase liquide à la concentration du gaz dans la phase gazeuse. Ce chiffre correspond donc au nombre de litres de gaz absorbé par 1 litre de liquide.

Ces deux grandeurs sont liées par la relation [10]):

$$\beta' (1 + \alpha t) = \lambda$$

où α = coefficient de dilatation = 0,0036608
t = température en degrés Celsius

Tableau 1

Solubilité d'Ostwald du N_2O dans différentes solutions salines, dans les acides, l'eau et divers dissolvants organiques

	C_{mol}	t	λ	Remarques	Littérature
$Al_2(SO_4)_3$	1,0	25	0,104	par interpol.	(11)
Na_2SO_4	1,0	25	0,264	par interpol.	(11)
$(NH_4)_2SO_4$	1,0	25	0,349	par interpol.	(11)
NaCl	1,0	25	0,414	par interpol.	(11)
NH_4Cl	1,0	25	0,478	par interpol.	(11)
$Al(NO_3)_3$	1,0	25	0,316	par interpol.	(11)
$NaNO_3$	1,0	25	0,469	par interpol.	(11)
NH_4NO_3	1,0	25	0,560	par interpol.	(11)
H_2SO_4	1,0	25	0,509		(11)
HCl	1,0	25	0,568		(11)
HNO_3	1,0	25	0,602		(11)
H_2O	—	25	0,594		(12)
H_2O	—	20	0,676		(12)
H_2O	—	10	0,910		(12)
H_2O	—	0	1,305		(12)
Pétrole russe	—	20	2,11		(13)
Alcool éthyl.	—	20	2,99		(14)
CCl_4	—	20	4,57		(15)
$CHCl_3$	—	20	5,60		(14)
Huile d'olive	—	37	1,40		(16)
Caoutchouc	—	20	1,53		(9)

Il ressort du tableau 1 que la solubilité λ du protoxyde d'azote est plus faible dans les solutions salines ou acides que dans l'eau (HNO_3 seul fait exception). Elle dépend de la nature de l'anion et du cation; en effet elle est plus faible en milieu sulfurique qu'en milieu nitrique et plus faible aussi en présence d'ions Al^{+++} qu'en présence d'ions $(NH_4)^+$. La solubilité du N_2O varie fortement avec la température et la concentration en sels, diminuant lorsque ces deux facteurs augmentent, ensemble ou séparément. Elle est donc minimum pour une solution concentrée de sulfate d'aluminium, solution qui sera utilisée au cours

de ce travail pour séparer le gaz de la crème avec le moins de pertes possible (car on trouve dans le commerce des appareils contenant déjà la crème sous pression de gaz, prête à l'emploi).

Le N_2O est, par contre, très soluble dans les dissolvants organiques, surtout dans le chloroforme. Sa solubilité dans l'huile est élevée, supérieure à celle dans l'eau. C'est d'ailleurs sur cette propriété du protoxyde d'azote que repose son emploi pour la préparation de crème fouettée. On trouvera dans le chapitre suivant la description des appareils utilisés et l'explication de leur fonctionnement et de leur mécanisme.

Ce gaz est aussi soluble dans le caoutchouc, raison pour laquelle les liaisons des appareils doivent être faites avec du tuyau à vide, les extrémités des tubes de verre étant mises autant que possible bout à bout. Le tuyau de caoutchouc ordinaire doit être évité, car son peu d'épaisseur permet au gaz de diffuser vers l'extérieur, ce qui cause des pertes. Le tuyau à vide, par contre, a des parois épaisses, qui se saturent peu à peu de gaz; les pertes deviennent ainsi presque nulles. Il convient de ne changer ces liaisons que le plus rarement possible; par conséquent il faut établir, autant que possible, toutes les liaisons en verre.

Le protoxyde d'azote est remarquablement stable vis-à-vis de la plupart des agents chimiques et l'on peut dire qu'il ne réagit avec aucune substance à la température ordinaire. Par contre, à haute température, il se décompose presque quantitativement en ses constituants [9]) (pour plus de détails voir «identification du N_2O», IVe Partie).

Quant à son action physiologique, elle est celle d'un narcotique léger, utilisé surtout pour les interventions dentaires (cf. Ière Partie). M. le Prof. *Högl* donne de plus amples indications à ce sujet.

2. Production et fabrication du N_2O

Les principaux procédés de fabrication du protoxyde d'azote sont [9]):

— l'oxydation de l'ammoniaque, d'un rendement de 90 % environ, procédé mis au point par l'I.G. Farbenindustrie AG.

— le procédé par décomposition du nitrate d'ammonium.

Ce dernier procédé semble être le plus utilisé dans l'industrie. Il consiste à provoquer, à une température allant de 170° à 250° la décomposition du nitrate d'ammonium selon l'équation:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\ H_2O$$

La réaction est fortement exothermique et continue sans apport d'énergie une fois qu'elle a été mise en route. Il est même nécessaire de contrôler la température, car la réaction peut s'emballer. D'autre part, au dessus de 250°, c'est de l'azote, qui reste l'impureté principale du protoxyde d'azote commercial [11]), et des oxydes supérieurs de cet élément qui se forment de préférence.

Comme autres impuretés, il peut y avoir encore de l'O_2, de l'H_2O, du NH_3 voire du Cl et du HCl, si le produit de départ n'en était pas tout à fait exempt; comme adjonction on trouve CO_2. Ces gaz étrangers sont en grande partie éliminés par une purification poussée. Cependant un gaz destiné l'usage alimentaire ne doit contenir aucune impureté nocive; il est donc nécessaire de contrôler encore la pureté du protoxyde d'azote avant son utilisation. L'air, dont la teneur peut aller jusqu'à quelques pourcents, n'est pas considéré comme une impureté. On trouve même dans le commerce certains gaz auxquels on a ajouté du CO_2; ces gaz sont réservés à l'usage alimentaire et ne peuvent être utilisés pour la narcose.

3. Utilisation du N_2O dans les denrées alimentaires

Actuellement l'utilisation du N_2O dans les denrées alimentaires a uniquement pour but de préparer, à l'aide d'appareils spéciaux, une crème soufflée ayant l'apparence de crème fouettée.

Les appareils utilisés, quoique d'exécution souvent très différentes, reposent cependant tous sur le même principe. D'une manière générale ils se composent des éléments ci-après (voir la figure 1):

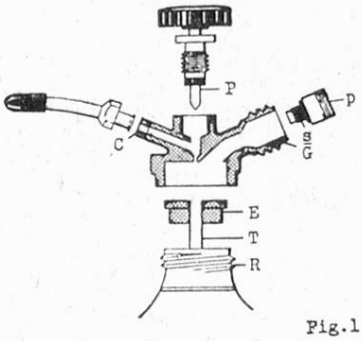

Fig.1

— un réservoir (R), destiné à contenir la crème;
— un tube (T), plongeant jusqu'au fond du réservoir et fixé à une rondelle de caoutchouc; cette dernière assure l'échantéité de l'appareil. Ce tube est la seule communication entre l'intérieur du réservoir et l'extérieur.
— une tête, se vissant sur le réservoir. Elle comprend plusieurs organes:
  — un pointeau (P), pour régler le débit de crème
  — un orifice de sortie de la crème (C)
  — un orifice (G), pour l'entrée du gaz, sur lequel vient se visser une douille, dans laquelle on met un chargeur. En serrant le tout, une pointe (p) vient percer l'extrémité du chargeur permettant ainsi au gaz de pénétrer par la soupape (S) et par le tube (T) dans le réservoir (R). Dans certains appareils le remplissage du gaz se fait directement en reliant le tube de sortie de la crème à un cylindre de gaz comprimé.

Le fonctionnement est le suivant: on introduit dans le réservoir une certaine quantité de crème, on met le tube en place et on visse la tête à fond. Après avoir contrôlé que le pointeau obture bien l'orifice de sortie de la crème, on fait entrer le gaz. Celui-ci pénétre dans le réservoir en passant par le tube (T) en barbotant dans le crème. Une partie du gaz se dissout dans la crème, surtout si l'on prend la précaution de secouer un peu l'appareil. Le reste vient se loger dans la partie supérieure du réservoir et doit avoir encore une pression suffisante pour pouvoir faire sortir la crème du récipient lorsqu'on on manœuvre le pointeau. Le gaz contenu dans la crème se détend brusquement lorsque celle-ci arrive à la pression atmosphérique, ce qui provoque une augmentation de volume allant de 1 à 4.

Dans son état physique, cette crème est différente de celle qu'on obtient par le fouettage. Ce dernier transforme en effet la crème en une mousse très fine et augmente en les agglomérant les particules de graisse. Pour pouvoir bien battre la crème il est nécessaire de la laisser reposer environ 24 heures. Pendant ce mûrissage la charge négative de la pellicule qui entoure le globule de graisse diminue, pour devenir positive dans la crème acide. Or le point le plus favorable est celui où la pellicule n'a aucune charge [22]). Des essais que nous avons faits ont démontré qu'une crème fouettée présentait des particules 5 à 10 fois plus grandes que celles de la crème de départ; en outre on peut distinguer au microscope une nette séparation entre le babeurre d'une part et les agglomérats plus ou moins grands de ces grandes particules de graisse d'autre part. Il y a donc eu changement d'état physique.

Par contre, si l'augmentation de volume de la crème n'est obtenue que par une insufflation de gaz, la grandeur des particules de graisse, ainsi que nos essais l'ont démontré, reste identique à celle des particules de la crème non traitée. Il n'est donc pas nécessaire que la crème ait mûri. Le produit obtenu au moyen de ces appareils semble tenir moins longtemps que la crème fouettée; en retombant, la crème soufflée ne se sépare pas en deux phases distinctes comme la crème fouettée ordinaire mais redonne la crème primitive qui n'a donc subi aucun changement d'état physique.

IIIe Partie

D'une nouvelle méthode de dosage du N_2O

Par *M. Potterat*

Dans l'analyse du protoxyde d'azote du commerce, le dosage de la teneur en N_2O est de la plus haute importance, puisque l'on ne peut utiliser pour la préparation de crème soufflée qu'un gaz ayant au minimum 95 % de N_2O, le reste pouvant être de l'air ou du CO_2. Cette détermination est toutefois sujette à certaines difficultés. D'où les nombreuses méthodes de dosage, basées sur différents principes, établies à ce jour. Ainsi la méthode de la Pharmacopée américaine (elle est décrite en détail dans la IVe Partie de ce travail) repose sur la solidification du N_2O à la température de l'air liquide et sur la mesure du volume des gaz non condensés. Elle donne de très bons résultats, mais elle exige un appareil spécial et de l'air liquide, produit qu'il est difficile de se procurer ailleurs que dans les grandes agglomérations.

La méthode de *Chaney* et *Lombard* [19]), par contre, repose sur l'absorption du N_2O dans une eau constamment renouvelée et sur la mesure du volume du gaz non absorbé. On doit faire intervenir dans le calcul un facteur de correction pour tenir compte de l'air déplacé par le N_2O au cours de l'absorption. Cette méthode requiert aussi un appareil spécial et les résultats en sont assez incertains.

C'est pourquoi nous avons cherché à établir une méthode qui, tout en ayant une précision de l'ordre de celle de la Pharmacopée américaine, soit indépendante de tout appareil spécial, si ce n'est de la burette de Bunte et des boules d'absorption de Hempel, appareils que l'on trouve dans presque tous les laboratoires.

En principe cette méthode est très simple: on absorbe le N_2O dans du chloroforme et on mesure la quantité de gaz non absorbé. Il est nécessaire toutefois de tenir compte de certains facteurs pour obtenir de bons résultats, facteurs qu'on examinera ci-dessous. Quant au mode opératoire exact de la méthode, on le trouvera aussi dans la IVe Partie de ce travail.

Discussion: Il est nécessaire de donner ici de plus amples détails concernant l'élaboration de la méthode. Comme valeurs de référence, on a pris celles que donne la méthode américaine de dosage par condensation.

On pouvait déduire de la solubilité du N_2O dans les différents dissolvants organiques que c'était le chloroforme qui présentait le plus d'avantages. Les premiers essais furent donc effectués avec cet absorbant, toutefois sans aucun traitement préalable tel que saturation avec de l'air ou un gaz quelconque ou bien élimination de l'air qui y est dissout.

Or les résultats obtenus de cette manière furent généralement trop bas, de 3 à 6 %. De multiples essais montrèrent que cette différence n'était pas constante

et que les variations constatées étaient imprévisibles, le mode opératoire, la température ainsi que tous les autres facteurs restant constants.

Fallait-il attribuer ces divergences à l'absorbant, à l'appareil, au gaz ou à toute autre cause inconnue ?

a) Choix de l'absorbant

Pour étudier si ces divergences étaient inhérentes au chloroforme ou bien à tous les absorbants en général, il convenait d'essayer d'autres dissolvants. On a choisi en outre, supposant que l'erreur pouvait provenir de la tension de vapeur du chloroforme, des absorbants à tension de vapeur plus faible ou plus forte.

Tous ces essais sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2

Absorption avec divers absorbants

Essais No	N_2O (marque)	Absorbant	Temp. ° C	% N_2O méth. amér.	% N_2O nouv. méth.	Différence %
0111	A	$CHCl_3$	20	99,50	93,80	— 5,7
0113	A	$CHCl_3$	20	99,50	94,10	— 5,4
0114	A	$CHCl_3$	20	99,50	94,80	— 4,7
0310	A	$CHCl_3$	20	99,50	96,10	— 3,4
0311	A	$CHCl_3$	20	99,50	95,40	— 4,1
0420	A	$CHCl_3$	20	99,50	94,30	— 5,2
				Moyennes	**94,75**	**— 4,75**
1511	A	Huile arachide	20	99,50	93,70	— 5,8
1521	A	Huile arachide	20	99,50	93,60	— 6,0
				Moyennes	**93,60**	**— 5,9**
1611	A	Eau dist.	0	99,50	93,90	— 5,6
1711	A	Eau dist.	0	99,50	94,20	— 5,3
				Moyennes	**94,05**	**— 5,45**
1811	A	$CCl_2 = CCl_2$	20	99,50	93,70	— 5,8
1812	A	$CCl_2 = CCl_2$	20	99,50	93,90	— 5,6
				Moyennes	**93,80**	**— 5,7**
2521	A	Ether	20	99,50	91,30	— 8,2
2522	A	Ether	20	99,50	91,90	— 7,6
2523	A	Ether	20	99,50	91,90	— 7,6
2524	A	Ether	20	99,50	93,90	— 5,6
				Moyennes	**92,25**	**— 7,25**

Chloroforme. Les résultats obtenus sont en moyenne de — 4,8 % trop bas par rapport à la teneur réelle; il semble donc qu'il y ait des pertes de N_2O au cours du dosage. D'autre part ces différences vont de — 3,4 % à — 5,7 % ce qui indique que les causes d'erreur ne sont pas constantes. Cependant, en comparaison avec les autres absorbants essayés, le chloroforme semble donner les meilleurs résultats.

Le fait de faire passer le gaz non absorbé sur une deuxième portion de chloroforme frais n'améliore pas sensiblement les résultats. Les grandes différences constatés et leurs variations ne sont donc pas dûes à une absorption incomplète.

Huile. Ce produit, dont la tension de vapeur peut être considérée comme nulle, est un très bon dissolvant du N_2O. Les résultats obtenus sont toutefois de — 5,8 à — 6,0 % trop faibles, comparés avec les valeurs données par la méthode américaine. De plus, du fait de sa grande viscosité l'huile est d'un maniement malaisé; la durée de l'absorption est en outre beaucoup plus elevée que dans le cas du chloroforme. Cette substance ne convient donc pas pour le but recherché.

Eau. Dans leur méthode, *Chaney* et *Lombard* [19]) absorbent le N_2O dans une eau constamment renouvelée; donc la faible solubilité du N_2O dans l'eau ne génait guère à la température ambiante; cette dernière peut donc varier dans des limites assez grandes. Cette méthode requiert toutefois un appareil spécial. Voulant établir une méthode ne requérant que des appareils courants dans un laboratoire, on a cherché à utiliser cet absorbant vace la burette de Bunte et les boules de Hempel. Or cet appareillage ne permettait pas de travailler avec un courant d'eau constamment renouvelée. En outre, la solubilité du N_2O étant bien plus élevée à 0° qu'à 20° (voir tableau 1), il a fallu travailler à la température de la glace fondante. A cette température-là la tension de vapeur de l'eau est de 5 mm environ.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2. On constate, ici aussi, un manque de 5,5 % de N_2O en moyenne, valeur moins bonne que pour le chloroforme. Pour cette raisons, pour éviter la glace et parce que la durée d'absorption est beaucoup trop grande, on a éliminé l'eau comme absorbant éventuel.

Perchloréthylène. Le C_2Cl_4 possède à 20° une tension de vapeur presque nulle; en outre la solubilité du N_2O dans ce dissolvant est environ la même que dans le CCl_4, soit environ 4—5. Malgré ces facteurs favorables, les différences constatées sont de l'ordre de —5,7 %, soit encore supérieures à celles mesurées pour le chloroforme.

Ether. Ce dissolvant, contrairement aux autres, présentait une tension de vapeur beaucoup plus élevée que le chloroforme, soit environ 442 mm. Les résultats accusèrent une différence encore plus grande, allant de —5,6 à —8,2 %.

En outre la méthode devient plus sensible à toute variation de température, à cause de la haute tension de vapeur de l'éther.

On peut donc conclure de tous ces essais que seul le chloroforme peut entrer en ligne de compte comme absorbant car il a présenté les différences les plus faibles avec les valeurs données par la méthode américaine. De plus, c'est l'absorbant dans lequel le N_2O possède la plus forte solubilité.

b) Recherche des causes de la différence entre la valeur trouvée et la valeur réelle

Agitation par le vide

Pour que l'absorption dans le chloroforme soit complète il faut agiter suffisamment l'absorbant contenu dans l'appareil de Hempel. Or, l'agitation de ce dernier comporte certaines difficultés de maniement. On a pensé pouvoir y remédier en faisant un vide léger dans la boule communiquant avec l'air libre et en relâchant ce vide ensuite brusquement. Le liquide, qui était monté lentement dans une des boules, se précipite alors dans l'autre, provoquant ainsi de violents remous. En travaillant soigneusement on peut éviter le passage de bulles de gaz d'une boule dans l'autre.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3

Etude de l'agitation par le vide

Essai No	N_2O (marque)	Absorbant	Temp. °C	% N_2O méth. amér.	% N_2O nouv. méth.	Différence %
2720	B	$CHCl_3$	20	98,85	94,80	— 4,05
2730	B	$CHCl_3$	20	98,85	96,90	— 1,95
2810	B	$CHCl_3$	20	98,85	**92,80** (min.)	— **6,05** (max.)
2820	B	$CHCl_3$	20	98,85	**97,10** (max.)	— **1,75** (min.)
2830	B	$CHCl_3$	20	98,85	96,50	— 2,35
3010	B	$CHCl_3$	20	98,85	94,30	— 4,55
3020	B	$CHCl_3$	20	98,85	95,60	— 3,25
3030	B	$CHCl_3$	20	98,85	94,65	— 4,20
3110	B	$CHCl_3$	20	98,85	94,65	— 4,20
3120	B	$CHCl_3$	20	98,85	102,10	+ 3,25
3210	B	$CHCl_3$	20	98,85	103,30	+ 4,45
3220	Air	$CHCl_3$	20	—	—	— 12,5 % de perte
3221	Air	$CHCl_3$	20	—	—	— 10,0 % de perte
			Moyennes	98,85	**96,6**	— **2,25**

On constate que si la différence moyenne reste du même ordre de grandeur, l'écart entre la valeur minimum et la valeur maximum a singulièrement augmenté. Il a passé de 2,3 % (cf. Tableau 2) à 10,5 % (Tableau 3). Donc l'agitation n'était pas à la base de cette différence systématique, car on ne pouvait agiter plus énergiquement. D'autre part l'apparition de ces forts écarts nous fit supposer que malgré les précautions prises, il pouvait y avoir diffusion plus ou moins forte de gaz à travers le chloroforme. Ce fait semblerait être confirmé par les essais dont les résultats sont supérieurs à la valeur de référence: il y aurait passage du gaz résiduel vers l'extérieur, d'où mesure finale nulle, ce qui correspond à 100 % de N_2O.

Diffusion

Une étude plus poussée des différences entre la méthode américaine et la nouvelle méthode ne pouvait avoir lieu avant que la cause des écarts constatés ci-dessus ne fût trouvée et surtout éliminée. Ayant supposé ci-dessus qu'il pouvait s'agir d'une rentrée ou d'une sortie d'air par diffusion, il fallait trouver un moyen permettant d'isoler le chloroforme contenu dans l'appareil de Hempel de l'air ambiant. D'autre part cette fermeture devait être telle qu'elle permette d'introduire le gaz facilement dans les boules de Hempel. La solution qui nous parut la meilleure et la seule facilement réalisable était d'introduire une quantité suffisante de mercure dans l'appareil de Hempel pour remplir le tube en U reliant les deux boules.

Pour avoir quand même une bonne agitation, l'agitation par le vide devenant impossible, on a réalisé un petit agitateur excentrique comme décrit plus bas.

On trouvera dans le Tableau 4 les résultats des essais effectués en tenant compte de cette modification.

Tableau 4

Essais avec fermeture de mercure dans l'appareil de Hempel

Essai No	N_2O (marque)	Absorbant	Temp. ° C	% N_2O méth. amér.	% N_2O nouv. méth.	Différence %
3320	B	$CHCl_3$	20	98,85	96,85	— 2,00
3410	B	$CHCl_3$	20	98,85	**97,10** (max.)	— **1,75** (min.)
3420	B	$CHCl_3$	20	98,85	96,90	— 1,95
3130	B	$CHCl_3$	20	98,85	96,90	— 1,95
3510	B	$CHCl_3$	20	98,85	97,05	— 1,80
3610	B	$CHCl_3$	20	98,85	**96,80** (min.)	— **2,05** (max.)
3611	B	$CHCl_3$	20	98,85	96,90	— 1,95
				Moyenne	**96,93**	— **1,92**

La conclusion que l'on peut tirer de ces chiffres est que ces écarts étaient bien dûs à une diffusion de gaz ou d'air d'une boule à l'autre à travers le chloroforme. Il est en outre clair que ces écarts ne pouvaient être constants, la diffusion dépendant de beaucoup de facteurs, entre autre de la force du vide, qui ne peut être toujours maintenue rigoureusement constante, et de la fréquence des agitations, qui elle aussi est sujette à des variations.

Par contre la différence moyenne entre les valeurs que donne la nouvelle méthode et celles que donne la méthode américaine reste de l'ordre de — 2 %. Ceci veut dire que le volume de gaz non absorbé mesuré est plus grand qu'il ne devrait être, donc qu'un gaz étranger vient fausser la mesure. Or *Chaney* et *Lombard* mentionnent déjà dans leur travail [19]) que l'air contenu dans l'eau qu'ils utilisent comme absorbant, se désorbe au fur et à mesure de l'absorption du N_2O. D'autre part on sait que l'air est assez soluble dans le chloroforme. D'où notre hypothèse que l'on pouvait très bien se trouver en présence du même phénomène, donc que le gaz provoquant cette différence est l'air apporté par le $CHCl_3$, qui s'est désorbé au cours de l'absorption du N_2O.

Désorption

Pour vérifier cette hypothèse on a débarrassé le chloroforme de toute trace d'air, en le chauffant au reflux pendant 30 ou 60 minutes. Puis, après refroidissement en l'absence d'air (sous une couche d'eau bouillie), on l'a introduit dans l'appareil de Hempel en évitant autant que possible tout contact avec l'air. Le mercure dans le tube en U de l'appareil de Hempel était en place avant le remplissage.

Les résultats obtenus en procédant ainsi sont résumés dans le tableau 5.

On remarque tout de suite que les différences entre les valeurs de référence et les valeurs trouvées ne sont plus systématiquement négatives comme auparavant, mais qu'elles sont devenues positives dans la moitié des cas. Il est donc prouvé qu'elles sont dues à la présence d'air dans le chloroforme et qu'une partie de cet air se désorbe au fur et à mesure de l'absorption du N_2O. Mais il s'est avéré qu'en travaillant avec un chloroforme exempt d'air, le gaz résiduel peut aussi être absorbé, d'où il s'ensuit une teneur apparente en N_2O plus élevée que la teneur réelle. Par conséquent les différences deviennent positives (essais 3910, 3920, 4410, 4420 et 4430). Ainsi un gaz ne contenant que quelques % de gaz résiduel pourrait passer pour un gaz presque pur, voire pur. En outre le maniement du chloroforme exempt d'air offre de plus grandes difficultés opératoires — contact accidentel avec l'air, humanité, etc. —, ce qui se traduit par les légères variations que l'on peut constater dans le tableau 5.

D'autre part la variation dans les différences constatée au cours des essais précédents est due, puisque nous n'avions pris aucune précaution spéciale à ce sujet, à la quantité plus ou moins grande d'air contenu dans le chloroforme normal.

Tableau 5

Essais concernant l'étude de la désorption

Essai No	N_2O (marque)	Absorbant	Temp. °C	% N_2O méth. amér.	% N_2O nouv. méth.	Différence %
			1ère Série			
3820	A	$CHCl_3$	20	99,50	99,45	— **0,05** (min.)
3821	A	$CHCl_3$	20	99,50	**98,55** (min.)	— **0,95** (max.)
3822	A	$CHCl_3$	20	99,50	98,65	— 0,85
3910	A	$CHCl_3$	20	99,50	**100,0** (max.)	+ 0,50
3920	A	$CHCl_3$	20	99,50	99,70	+ 0,20
3921	A	$CHCl_3$	20	99,50	99,20	— 0,30
				Moyenne	**99,26**	— **0,24**
			2e Série			
4410	B	$CHCl_3$	20	98,85	100,0	+ 1,15
4420	B	$CHCl_3$	20	98,85	100,0	+ 1,15
4430	B	$CHCl_3$	20	98,85	100,0	+ 1,15
				Moyenne	**100,0**	+ **1,15**

Il découle donc des considérations ci-dessus que seul un *chloroforme saturé d'air* peut donner satisfaction. Dans ce cas, on peut déceler toute trace de gaz résiduel sans peine; la saturation de l'absorbant ne requiert aucune précaution spéciale. Mais il faut faire alors intervenir dans le calcul la quantité d'air désorbé, quantité que l'on peut tout simplement ajouter au résultat pour obtenir la valeur juste.

De nombreux essais ont été faits pour déterminer la constance et la grandeur de ce facteur de correction; les résultats de ces essais se trouvent dans le tableau 6.

Supplément pour tableau 6

Moyenne pour le gaz A: **97,55** ± **0,05** % N_2O
Moyenne pour le gaz B: **96,80** ± **0,05** % N_2O
Différence moyenne **2,04** ± **0,05**, soit pratiquement: **2,05** %
Précision de la méthode = ± 0,28, soit pratiquement: **0,3** %

Résultat final:

Teneur réelle en N_2O du gaz A: 97,55 + 2,05 = **99,60** ± **0,05** %
Teneur réelle en N_2O du gaz B: 96,80 + 2,05 = **98,85** ± **0,05** %

Tableau 6

Essai No	N_2O (marque)	% N_2O méth. amér.	% N_2O nouv. méth.	Différence	Différence moyenne	Ecart f	f^2
4010	A	99,60	97,70	— 1,90	— 2,04	— 0,14	0,0196
4020	A	99,60	97,35	— 2,25	— 2,04	+ 0,21	0,0441
4110	A	99,60	97,35	— 2,25	— 2,04	+ 0,21	0,0441
4120	A	99,60	97,35	— 2,25	— 2,04	+ 0,21	0,0441
4210	A	99,60	97,60	— 2,00	— 2,04	— 0,04	0,0016
4220	A	99,60	97,75	— 1,85	— 2,04	— 0,19	0,0361
4310	A	99,60	97,65	— 1,95	— 2,04	— 0,09	0,0081
4011	A + Air	94,85	92,70	— 2,15	— 2,04	+ 0,11	0,0121
4021	A + Air	94,85	92,55	— 2,30	— 2,04	+ 0,26	0,0676
4111	A + Air	94,85	93,20	— 1,65	— 2,04	— 0,39	0,1521
4121	A + Air	94,85	93,20	— 1,65	— 2,04	— 0,39	0,1521
4211	A + Air	94,85	92,65	— 2,20	— 2,04	— 0,16	0,0256
4221	A + Air	94,85	93,00	— 1,85	— 2,04	+ 0,19	0,0361
4311	A + Air	94,85	92,60	— 2,25	— 2,04	— 0,21	0,0441
4510	B	98,85	96,65	— 2,20	— 2,04	+ 0,16	0,0256
4520	B	98,85	96,45	— 2,40	— 2,04	+ 0,36	0,1296
4610	B	98,85	96,35	— 2,50	— 2,04	+ 0,46	0,2116
4620	B	98,85	96,90	— 1,95	— 2,04	— 0,09	0,0081
4710	B	98,85	97,25	— 1,60	— 2,04	— 0,44	0,1936
4720	B	98,85	97,25	— 1,60	— 2,04	— 0,44	0,1936
4910	B	98,85	96,45	— 2,40	— 2,04	+ 0,36	0,1296
4920	B	98,85	96,65	— 2,20	— 2,04	+ 0,16	0,0256
4511	B + Air	94,10	92,00	— 2,10	— 2,04	+ 0,06	0,0036
4521	B + Air	94,10	91,90	— 2,20	— 2,04	+ 0,16	0,0256
4611	B + Air	94,10	91,75	— 2,35	— 2,04	+ 0,31	0,0961
4621	B + Air	94,10	92,25	— 1,85	— 2,04	— 0,19	0,0361
4711	B + Air	94,10	92,55	— 1,55	— 2,04	— 0,49	0,2401
4721	B + Air	94,10	92,55	— 1,55	— 2,04	— 0,49	0,2401
4911	B + Air	94,10	91,90	— 2,20	— 2,04	+ 0,16	0,0256
4921	B + Air	94,10	92,10	— 2,00	— 2,04	— 0,04	0,0016

f_m = écart-type

$$= \sqrt{\frac{2{,}2735}{29}}$$

$$= \pm \mathbf{0{,}28}$$

F_m = écart-moyen

$$= \sqrt{\frac{2{,}2735}{30 \cdot 29}}$$

$$= \pm \mathbf{0{,}05}$$

Remarques

1. L'écart f, utilisé pour le calcul de l'écart-type fm et de l'écart-moyen Fm est l'écart entre la moyenne des résultats et un résultat isolé; il peut donc être positif ou négatif. Changé de signe, il est égal à l'écart entre la moyenne des différences entre les deux méthodes et une différence isolée. Le changement de signe n'intervient pas dans le calcul, puisque l'on forme le carré de f. En outre on a utilisé les f^2 des gaz A et B pour faire la Σ (f^2); on y est autorisé car il s'agit d'une valeur absolue, sans rapport avec la valeur de la teneur en N_2O mesuré.

L'écart-type et l'écart moyen trouvés sont donc égaux pour les teneurs en N_2O et pour la différence entre les deux méthodes. Cette différence moyenne représente le facteur de correction.

2. L'écart-type caractérise la précision d'un résultat isolé; il indique donc la précision de la méthode.

3. L'écart moyen représente la précision d'une moyenne de résultats il exprime donc la précision d'un résultat moyen.

4. Pour le calcul des écarts mentionnés ci-dessus nous nous sommes basés sur l'ouvrage de*Küster-Thiel* [20]) et la publication de *Michel Vignau* [21]).

5. Les résultats des essais faits avec adjonction d'air sont donnés après défalcation du % d'air ajouté.

Une des conditions principales à remplir pour pouvoir juger de la valeur de cette différence est la constance des résultats. En examinant le tableau 6 on voit d'emblée que cette condition est remplie, pour une série de 30 essais, aussi bien pour les teneurs en N_2O que, forcément, pour la différence entre les teneurs obtenues par la nouvelle méthode et celles obtenues par la méthode américaine. De fait l'écart moyen calculé ne se monte qu'à $\pm$ 0,05 %, ce qui nous permet de conclure que la reproductibilité de la méthode est bonne. D'autre part si l'on considère l'écart-type, c'est-à-dire l'écart que peut présenter un résultat isolé et qui indique donc la précision de la méthode, on constate que celui-ci est faible, puis qu'il ne dépasse pas 0,30 %. On peut donc conclure que la méthode, telle qu'elle a été utilisé pour ces essais et telle qu'elle est décrite dans la Partie IV, est au point.

Le «facteur de correction F», qui est la différence moyenne entre les deux méthodes et qui correspond à la quantité d'air désorbé, est donc:

$$F = 2{,}05$$

Pour le calcul de la teneur réelle en N_2O on utilisera l'expression mentionnée sous «Calcul» (voir ci-après), expression qui tient compte de ce facteur de correction.

Calcul

Vu que la forte tension de vapeur du chloroforme n'intervient que dans une des mesures, il est indispensable de faire la réduction à 0° et 760 torrs (1 torr = 1 mm Hg).

La formule générale est la suivante:

1. $V_0^{760} = v_t^p \cdot P \cdot \frac{1}{(1 + \alpha t)\ 760}$ où V_0^{760} = volume réduit

v_t^p = volume mesuré

P = pression barom. p corrigée

Les corrections barométriques à faire intervenir sont:

2 torrs = correction du baromètre
159,6 torrs = tension de vapeur du chloroforme à 20°
17,5 torrs = tension de vapeur de l'eau à 20° (éventuel)

Pour t = 20° on a:

$$\frac{1}{(1 + 0{,}003661 \cdot 20) \cdot 760} = 0{,}001226 \ (\log = 3{,}08849)$$

La formule générale 1. devient pour le calcul du

2. Volume initial réduit = $V = V_{20}^p \cdot (p-2) \cdot 0{,}001226$

3. Volume final reduit = $W = W_{20}^p \cdot (p - [2+159{,}6]) \cdot 0{,}001226$

La teneur en N_2O se calcule alors comme suit:

4. $\boxed{\%\ N_2O = (100 - \frac{W \cdot 100}{V}) + 2{,}05}$ où $\frac{W \cdot 100}{V}$ = % de gaz non absorbé

2,05 = facteur de correction

Remarque: Si le gaz a été recueilli dans un gazomètre sur une solution aqueuse il y a lieu de tenir compte dans le calcul de la tension de vapeur de l'eau.

Influence de gaz étrangers sur le dosage

Un protoxyde d'azote prévu pour être employé dans les denrées alimentaires ne doit contenir aucun gaz étranger autre que l'air et le CO_2. Ainsi le dosage du N_2O dans un gaz, qui ne répond pas à ces conditions (cf. Partie IV, examen

qualitatif) devient superflu, de même qu'une étude de l'influence de ces impuretés sur le dosage. Quant à l'air, on a vu ci-dessus ce qui en est et le facteur de correction que l'on est obligé de faire intervenir. Par contre le CO_2 est lui aussi adsorbé par le chloroforme; on dosera donc par la nouvelle méthode la somme $CO_2 + N_2O$. Il est par conséquent nécessaire, lorsque les essais qualitatifs indiquent la présence de CO_2, de doser ce dernier par les méthodes ordinaires et de soustraire le chiffre obtenu du résultat.

Conclusion

La méthode que l'on présente ici ne prétend pas à la plus haute exactitude; mais elle est en tout cas suffisamment précise pour permettre le contrôle normal des protoxydes d'azote du commerce. Sa précision est de l'ordre de celle de la méthode américaine mentionnée dans la pharmacopée des Etats-Unis. Le fait de ne requérir aucun appareil spécial la rend en outre plus accessible.

Le tableau 7 donne un aperçu des valeurs obtenues au cours de quelques dosages.

Tableau 7

N_2O (marque)	% d'air ajouté	Teneur en N_2O non corrigée (nouv. méth.)	Correction	Teneur en N_2O corrigée	Teneur en N_2O (méth. amér.)
A	0	97,35	2,05	99,40	99,60
A	0	97,60	2,05	99,65	99,60
A	4,75	92,65	2,05	94,70	94,85
A	4,75	92,70	2,05	94,75	94,85
B	0	96,90	2,05	98,95	98,85
B	0	96,55	2,05	98,60	98,85
B	4,75	91,90	2,05	93,95	94,10
B	4,75	92,25	2,05	94,30	94,10

IVe Partie

Méthodes d'analyse

Il est important, pour la bonne qualité du produit alimentaire traité au protoxyde d'azote et pour la sauvegarde de la santé du consommateur, de connaître exactement les impuretés présentes dans le protoxyde et de pouvoir les déceler. Le gaz destiné à l'alimentation, comme celui destiné à la narcose, devra être exempt d'impuretés nuisibles et avoir une teneur en N_2O pur d'au moins 95 %, cette teneur étant nécessaire pour que l'on puisse retirer de l'utilisation du protoxyde d'azote tous les avantages de ce gaz. Il pourra contenir jusqu'à concurrence de 5 % de CO_2, ce qui n'est pas autorisé pour le gaz destiné à la narcose.

L'identification et la recherche des impuretés se fera qualitativement, le seul examen quantitatif étant la détermination de la teneur du gaz en N_2O pur.

Prélévement du gaz pour l'analyse

Jusqu'à maintenant nous avons trouvé dans le commerce 3 types d'appareils qui, indépendamment de leurs différences de construction, sont caractérisés par le mode d'introduction du gaz.

Ce sont:

a) Les appareils pour ménage dont la charge se fait au moyen de petites ampoules métalliques (chargeurs), qui contiennent chacune environ 10 g de gaz, soit environ 5 litres, donnant dans l'appareil une pression de 7 à 8 atmosphères.

b) Les appareils pour ménages collectifs, restaurants etc, dont la charge se fait par l'orifice de sortie de la crème. La réserve de gaz est alors contenue dans des bombes de volume égal à 1,34 litre et se monte à 1 kg, soit environ 500 litres de gaz.

c) Les appareils pour ménage prêts à l'usage, qui contiennent déjà la crème sous pression de gaz, la charge se faisant à l'usine.

Le prélévement du gaz pour l'analyse se fait comme suit:

ad a) Pour vider les chargeurs de gaz, on se sert de l'appareil à préparer la crème, vide et sec. Après avoir contrôlé qu'il est bien étanche, on y fait un vide aussi poussé que possible en reliant l'orifice de sortie de la crème à la trompe, pointeau ouvert. On ferme ce dernier et on décharge un chargeur dans l'appareil. Le peu d'air qui reste ne gêne pas si on commence l'examen par l'analyse qualitative, ce qui exige 2 chargeurs déjà. Le dosage quantitatif se fait en dernier lieu, le reste d'air ayant beaucoup diminué par dilution.

ad b) Ce cas ne présente aucune difficulté. On peut relier directement la bombe avec le flacon-laveur ou la burette de Bunte, le débit du gaz pouvant être facilement réglé au moyen d'un mano-détendeur.

ad c) La difficulté principale à surmonter dans ce cas est la séparation du gaz de la crème. Pour ce faire on a monté l'appareil représenté par la figure 2.

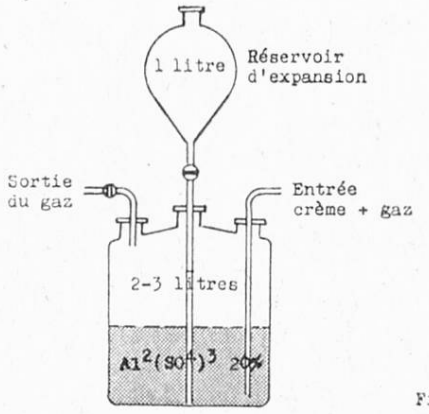

Fig.2

Il est très suffisant comme grandeur, car on peut régler le débit à l'entrée et à la sortie avec facilité. Comme liquide on a choisi une solution de sulfate d'aluminium à 20 %, cette solution étant déjà utilisée pour d'autres dosages dans le lait. Elle a, d'autre part, ainsi qu'il a été dit au début de ce chapitre, le coefficient d'absorption le plus faible. Toutefois il faut tenir compte, lors de l'analyse quantitative, de la tension de vapeur de l'eau dans le calcul de la réduction du volume initial de gaz.

1. *Réactions d'identification du N_2O* *)

a) Essai avec une bûchille de sapin incandescente

Mode opératoire: Faire arriver le gaz au fond d'une éprouvette de 16/160 jusqu'à ce que tout l'air soit chassé (deux à trois minutes suffisent) en maintenant l'ouverture en haut, le poids spécifique du N_2O étant plus grand que celui de l'air.

Boucher avec le pouce jusqu'au moment d'introduire la bûchille incandescente.

En présence de N_2O la bûchille s'enflamme.

Discussion: La bûchille s'enflamme moins vivement dans le N_2O que dans l'oxygène. Toutefois elle s'enflamme encore lorsque la teneur en protoxyde pur tombe à 25 % environ, le reste étant constitué par de l'air ou de l'azote. L'intensité de la flamme varie peu.

Cet essai n'est pas spécifique, puisque l'oxygène qui peut être contenu dans le gaz du commerce donne la même réaction.

---

*) Nous tenons à remercier ici M. le Dr Käsermann, chef du laboratoire de la pharmacopée (S. f. h. p.), qui a bien voulu mettre à notre disposition un «Projet pour le 2e supplément à la pharmacopée helvétique V», dont nous avons tiré la plupart des méthodes mentionnées dans cette IVe Partie.

b) Identificication par décomposition

Principe: En chauffant le protoxyde d'azote aux alentours de 800° C on provoque sa décomposition selon l'équation:

$$N_2O^* = N_2 + O$$

Cette réaction, unimoléculaire à la pression ordinaire d'après des travaux récents [18]), est presque quantitative. Il se forme toutefois, mais en traces seulement, des oxydes supérieurs de l'azote, entre autres du NO_2, que l'on identifie dans l'eau glacée où on le recueille. Il faut faire durer la décomposition assez longtemps pour obtenir une quantité appréciable de NO_2.

Appareillage: Un tube à combustion selon figure 3.

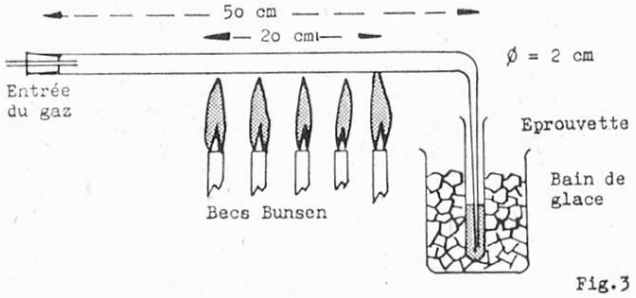

Fig. 3

Réactifs: Papier congo
Acide sulfurique concentré
Solution de sulfate de fer-II (dissoudre 27,8 g de $FeSO_4$ dans 50 cm³ d'eau et diluer à 100 cm³ avec de l'acide sulfurique dilué).

Mode opératoire: Faire plonger l'extrémité du tube à combustion dans 5 cm³ d'eau distillée contenue dans une éprouvette refroidie à la glace. Chauffer le tube au rouge sur une longueur de 20 cm environ au moyen de plusieurs becs Bunsen. Faire circuler le gaz à une vitesse telle que l'on puisse encore juste compter les bulles dans l'éprouvette. Contrôler de temps en temps l'acidité de l'eau au papier congo et poursuivre l'opération pendant encore 5 minutes à partir du moment où le papier vire au bleu.

Ajouter à 0,5 cm³ de la solution obtenue 1 cm³ d'acide sulfurique concentré, bien mélanger, puis introduire délicatement 1 cm³ de solution de sulfate de fer-II de manière que les liquides ne se mélangent pas et forment deux couches.

Une nette coloration brun-violet apparaissant en l'espace de 2 minutes à la surface de séparation des couches indique la présence de NO_2, donc de N_2O.

Discussion: Cette réaction est spécifique du N_2O. Toutefois il faut s'assurer, avant de commencer l'essai, que le gaz est neutre et ne contient par conséquent pas de NO_2. Si le gaz est acide il convient de le faire passer, avant de l'introduire dans le tube à combustion, dans un flacon-laveur contenant une solution alcaline que l'on a saturée de N_2O avant l'essai; on élimine ainsi toute trace de NO_2.

2. *Recherche qualitative des gaz étrangers*

a—d) Recherche des gaz acides ou alcalins, du CO_2, des gaz oxydants et des gaz réducteurs

Le principe de la recherche étant le même pour ces 4 impuretés, il s'ensuit que l'appareillage et le mode opératoire sont identiques.

Principe: On fait barboter une certaine quantité de gaz, pendant un temps déterminé, dans une solution donnée qui réagit à la présence de l'une de ces 4 impuretés.

Appareillage: Un flacon-laveur, pouvant contenir environ 100 cm^3 de solution et dont le tube plonge de 10 cm environ dans le liquide.

Un cylindre gradué renversé, plein d'eau, dans lequel on fait arriver le gaz sortant du flacon-laveur, sert à mesurer le volume de gaz utilisé. Tout autre appareil servant à la mesure d'un gaz convient aussi.

Mode opératoire: Introduire dans le flacon-laveur la solution requise. Faire barboter un litre de gaz à une vitesse telle que le passage dure environ 15 minutes.

Observer si un changement de couleur ou un précipité apparaissent.

a) Recherche des gaz acides ou alcalins

Réactif: Eau distillée + 1—2 gouttes de rouge neutre ou de bleu de bromothymol.

En présence de gaz acides ou alcalins la solution change de couleur, ce que l'on peut aisément contrôler en la comparant avec de la solution fraîche gardée comme témoin.

Discussion: Ces impuretés (NO_2, HCl, NH_3) proviennent de la fabrication et peuvent se trouver dans le N_2O du commerce lorsque la purification a été insuffisante. Puisqu'elles ne doivent pas se trouver dans un gaz de bonne qualité, le pH de la solution ne doit pas varier.

b) Recherche du CO_2

Réactif: Eau de baryte limpide.

Un trouble ou un précipité indique la présence de CO_2.

Discussion: Il n'y a dans la littérature aucune indication disant que le CO_2 pourrait être une impureté provenant de la fabrication. Il semble donc qu'il ne peut se trouver dans le protoxyde d'azote que par adjonction ou par accident. Si un gaz utilisé à des fins médicales ne doit pas contenir de CO_2, cette interdiction n'est pas valable pour le gaz qui servira à la préparation de denrées alimentaires, gaz qui pourra en contenir une certaine quantité, pouvant aller jusqu'à 5 %. Le sens de cette recherche réside toutefois en ceci que les méthodes de dosage de la teneur en N_2O englobent le CO_2 dans la valeur obtenue. Si donc

l'essai ci-dessus indique la présence de CO_2, il est nécessaire de le doser quantitativement par les méthodes ordinaires afin de pouvoir calculer la teneur exacte en N_2O.

c) Recherche de gaz oxydants

Réactif: 1 cm^3 d'empois d'amidon
+ 1 goutte d'acide acétique glacial
+ 0,5 g de KJ solide
+ eau fraîchement distillée sur NaOH ad env. 100 cm^3.

L'iode libéré donne une coloration bleu avec l'amidon, coloration qui indique la présence de gaz oxydants.

Un protoxyde d'azote qui contient des gaz oxydants tels que Cl_2, NO_2, NO doit être contesté.

d) Recherche de gaz réducteurs

Réactif: 1 goutte de $KMnO_4$ 0,1 n ad env. 100 cm^3.

La présence d'un gaz réducteur provoque la décoloration de cette solution.

Discussion: La présence de gaz réducteurs (impuretés accidentelles) est aussi indésirable que celle de gaz oxydants. C'est pourquoi un gaz qui décolore la solution de permanganate pendant les 15 minutes de passage doit être retiré du commerce.

e) Recherche du CO

Principe: Par suite de la valeur de son potentiel de réduction, le cation Pd^{++} est facilement réduit par l'oxyde de carbone selon l'équation:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = CO_2 + 2\,HCl + Pd$$

Un papier filtre, traité de façon à n'avoir aucune action réductrice, et imbibé de chlorure de palladium, noircit en présence de CO. Une atmosphère d'acétone semble favoriser la réaction.

Réactif: Tremper un morceau de papier filtre de 1 cm^2 environ pendant 15 minutes dans de l'eau de brome. Le laver ensuite 6 fois avec de l'eau distillée et le sécher dans un endroit exempt de poussières.

L'humecter, au moment de l'emploi, avec une solution de chlorure de palladium que l'on prépare en dissolvant 0,01 g de $PdCl_2$ dans 10 cm^3 d'eau distillée; il faut filtrer cette solution.

Acétone fraîchement distillée sur du $KMnO_4$

Ammoniaque concentrée.

Mode opératoire: Faire passer, pendant 5 minutes, un litre de gaz dans une ampoule à décanter de 250 cm^3, dont les émeris ont été bien vaselinés et qui contient le papier réactif. Fermer le robinet et introduire dans l'ampoule tenue verticalement 4 gouttes d'acétone. Boucher immédiatement, bien fixer le bou-

chon et chauffer l'ampoule dans une étuve pendant 30 minutes à 40°. Sortir ensuite le papier et le maintenir durant quelques secondes en contact avec des vapeurs d'ammoniac.

Discussion: Cette réaction est très sensible et est en outre spécifique pour le CO. Ce gaz étant toxique, il est clair qu'un protoxyde qui en contient doit être exclu du commerce.

3. *Dosage du N_2O*

a) Méthode par condensation selon Pharm. USA XIII

(Modification du Projet pour le 2e Supplément à la Ph. H. V)

Principe: Le N_2O, dont le point de fusion est de — 115°, se solidifie à la température de l'air liquide, soit aux alentours de — 190°, même si la pression est inférieure à la pression atmosphérique. De cette manière on peut séparer le N_2O de presque tous les autres gaz présents qui ne se solidifient pas à cette température, gaz dont on peut mesurer le volume.

Réactif: Aucun.

Agent réfrigérant: Air liquide. 1/2 litre suffit pour plusieurs déterminations.

Appareillage (voir figure 4): Une burette (B) ayant à son sommet et à sa base les échelles E_1 et E_2, graduées en 1/10e de cm³, E_1 allant de 0 à 5 cm³ et E_2 de 99 à 101 cm³. La partie inférieure est reliée par un tube de caoutchouc à l'ampoule à mercure, le robinet R_2 servant à la mise au niveau du mercure dans la burette. A la partie supérieure de la burette se trouve le robinet à double voie R_1, dont une des voies est reliée avec du tuyau de caoutchouc à vide à la réserve de gaz et l'autre à un embranchement à 4 voies (T). Cet embranchement est constitué par un tube capillaire. Une voie va au robinet R_3, la deuxième au manomètre et la troisième au condenseur (C). Ce dernier, d'une contenance

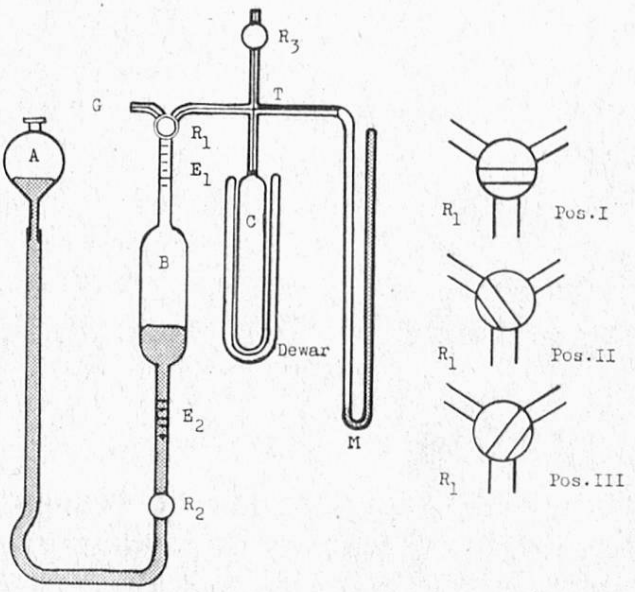

Fig.4

de 60 cm^3 environ, a une forme allongée et doit être fait avec un verre résistant à de grands écarts de température. Un récipient de Dewar, de forme et de grandeur appropriées au condenseur, complète l'appareillage (le niveau de l'air liquide doit dépasser de quelques millimètres le sommet du condenseur).

Mode opératoire:

a) Mettre le récipient de Dewar en place et le remplir d'air liquide. Fermer le robinet R_1 (position I). Relier le capillaire à la trompe, ouvrir le robinet R_3; faire le vide dans le condenseur jusqu'à ce que la pression atteigne environ 50 mm. Noter la valeur exacte de cette pression = p.

b) Etablir la liaison, au moyen du robinet R_1, entre le capillaire G et la burette B (position II). Faire arriver le mercure jusqu'à R_1 que l'on ferme alors (position I). Laisser R_2 ouvert.

Fixer à la réserve de gaz un tuyau de raccordement en caoutchouc. Laisser s'échapper alors un faible courant de N_2O pendant quelques instants et relier le tuyau à G. Ouvrir immédiatement R_1 (position II) et laisser pénétrer le gaz dans la burette, en maintenant toutefois une légère surpression, jusqu'à ce que le ménisque du mercure atteigne 101 cm^3.

Déconnecter alors immédiatement le tuyau en G et chasser le gaz qui est dans la burette jusqu'à ce que le mercure ait atteint à nouveau R_1. (On élimine ainsi toute trace d'air.) Pendant ce temps ne pas arrêter le courant de gaz sortant de la réserve. Connecter à nouveau le tuyau à G et laisser pénétrer le gaz sous une légère pression dans la burette jusqu'à ce que le volume du gaz soit un peu supérieur à 100 cm^3. Fermer immédiatement R_2 et R_1 (position I), déconnecter le tuyau de G et arrêter le courant de gaz. Elever quelque peu l'ampoule à mercure; ouvrir avec précaution R_2 et laisser le mercure entrer lentement dans la burette, jusqu'à ce que son niveau atteigne exactement 100 cm^3 et refermer R_2. Mettre à la pression atmosphèrique en laissant sortir l'excès de gaz par G (ouvrir brièvement le robinet R_1 [position I]).

c) Contrôler que la pression p n'a pas varié. Ouvrir R_2 et R_1 (position III) et chasser le gaz dans le condenseur en faisant monter le mercure jusqu'au robinet R_1. Fermer R_1 et attendre jusqu'à ce que la nouvelle pression indiquée par le manomètre soit constante.

d) Baisser l'ampoule autant que possible. Ouvrir R_1 (position III) et faire revenir le gaz non absorbé dans la burette jusqu'au moment où la pression initiale p est atteinte; fermer alors R_1 (position I). Etablir l'égalité de niveau entre la burette et l'ampoule à mercure, puis fermer R_2.

Résultat

e) Le nombre de cm^3 indiqué donne la teneur en % de gaz non condensé.

Discussion: Les résultats que donne cette méthode sont d'une bonne précision qui est de l'ordre de $\pm$ 0,3 à $\pm$ 0,5 %, pour autant que le gaz ne contienne comme impuretés principales que de l'air ou de l'azote. La reproductibilité, de

même, est excellente. Par contre, en présence de gaz carbonique, les valeurs obtenues donnent la somme $N_2O + CO_2$, ce dernier gaz étant aussi condensé quantitativement. Il convient donc de le doser quantitativement par les méthodes ordinaires si l'essai préliminaire du CO_2 a été positif. L'influence de la température, pour autant que celle-ci reste plus ou moins constante durant la durée de l'essai, est tout à fait négligeable.

Un grave inconvénient de cette méthode est, par contre, de faire appel à l'air liquide, produit que l'on ne peut guère se procurer que dans les grandes villes.

La méthode requiert en outre un appareil spécial, entièrement soudé et par conséquent très délicat.

b) Méthode par absorption dans le chloroforme *)

Principe: Le solubilité du N_2O dans les liquides organiques, en particulier dans le chloroforme est très grande par rapport à celle d'autres gaz. Notons toutefois que la solubilité de l'air dans le $CHCl_3$ est assez grande. Après avoir mesuré un certain volume initial de gaz à analyser dans une burette de Bunte, on absorbe le N_2O dans du chloroforme saturé d'air contenu dans l'appareil de Hempel. Pour empêcher toute communication avec l'extérieur on remplit de mercure le tube en U de ce dernier appareil. Finalement on mesure le volume des gaz non absorbés.

Réactif: Chloroforme saturé d'air (on fait barboter de l'air pendant 30 minutes dans le chloroforme).

Appareillage: voir figure No 5.

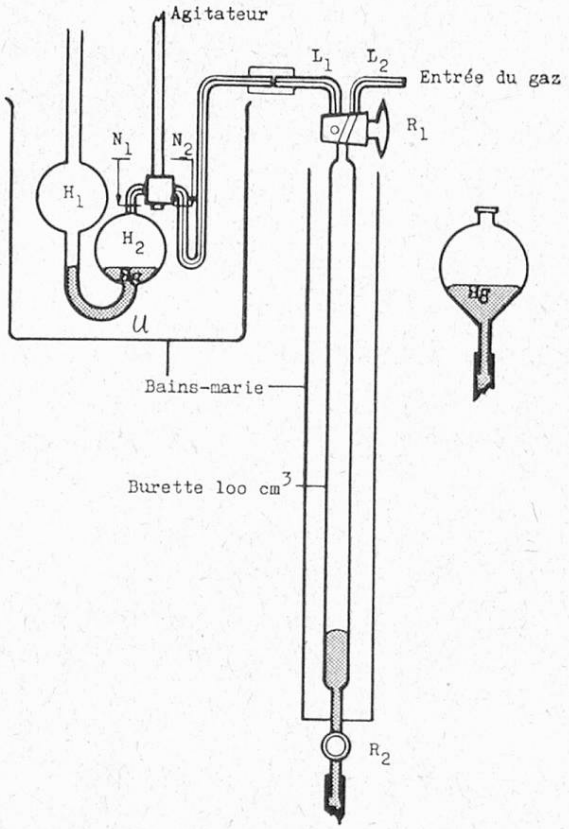

Fig. 5

*) Ausführungsvorschrift in deutscher Sprache siehe Seite 373.

La burette de Bunte a une capacité de 100 cm^3 et est graduée en 1/5e de cm^3. Elle est en outre entourée d'un manteau d'eau pour maintenir la température aussi constante que possible.

L'appareil de Hempel a une contenance de 100 cm^3 par boule environ; le tube en U doit contenir assez de mercure pour qu'il soit rempli d'une boule à l'autre. L'appareil plonge lui aussi dans un bain-marie.

Les liaisons doivent être faites avec du tuyau en caoutchouc pour vide et les extrémités des capillaires doivent être mises bout à bout (voir Partie II).

Le graissage des robinets doit se faire avec de la glycérine et non avec des corps gras, ceux-ci absorbant très facilement le protoxyde d'azote.

On peut monter éventuellement un petit agitateur (un petit excentrique constitué d'un bouchon de caoutchouc sur une baguette de verre et appuyant plus ou moins sur les boules de Hempel, qui doivent être montées très souplement), mais cela n'est pas absolument nécessaire, car le N_2O passe sans difficulté dans le chloroforme et surtout ne possède pas la faculté qu'ont certains gaz de saturer la couche superficielle du liquide (comme CO_2 par exemple).

Les bains-marie doivent être assez grands pour que la température ne varie que très peu durant la durée de l'essai. L'écart maximum toléré est de $\pm 0{,}2^0$ C. L'usage d'un thermostat est recommandé.

Mode opératoire

a) Faire monter le mercure dans la burette jusqu'au robinet R_1. Introduire le chloroforme saturé d'air dans la boule H_1. Etablir la liaison entre la burette et l'appareil de Hempel puis, en abaissant le niveau du mercure dans la burette, créer un léger vide qui fait passer le chloroforme dans la boule H_2. Le chloroforme doit atteindre le niveau N_1 dans le capillaire. Fermer R_1. L'appareil d'absorption est prêt.

Mettre les deux bains-marie à 20^0 exactement.

b) *Mesure du volume initial:* Laisser le protoxyde s'échapper de la réserve en un faible courant pendant 1 à 2 minutes (élimination de l'air). Faire arriver le mercure aussi haut que possible, R_1 étant ouvert du côté de L_2. Connecter le tuyau d'amenée du gaz à L_2 sans interrompre le courant de protoxyde et le laisser pénétrer dans la burette sous une légère surpression. Lorsqu'elle est pleine de gaz, chasser celui-ci et remplir à nouveau. Le volume de gaz doit être légèrement supérieur à 100 cm^3. Fermer alors R_1 et R_2, déconnecter L_2 et fermer la réserve. Attendre quelques minutes pour permettre au gaz de prendre la température du bain. Puis, en manoeuvrant R_2, laisser remonter le ménisque du mercure jusqu'à la marque 100 cm^3 exactement. Equilibrer alors la pression intérieure avec la pression extérieure en laissant s'échapper l'excès de gaz; dans ce but ouvrir brièvement R_1 du côté de L_2.

c) *Absorption:* Ouvrir R_1 du côté de l'appareil de Hempel. Faire passer le gaz doucement dans la boule H_2, en agitant cette dernière constamment pour faciliter l'absorption du N_2O. Le mercure de la burette doit aller jusqu'au niveau

N_2 du capillaire. Laisser le gaz en contact avec le chloroforme pendant 10 minutes environ, tout en agitant de temps à autre ou en laissant l'agitateur marcher lentement.

d) *Mesure:* Faire revenir le gaz non absorbé dans la burette jusqu'à ce que le chloroforme ait de nouveau atteint le niveau N_1. Fermer R_1 et établir l'égalité de niveau entre la burette et l'ampoule à mercure. Fermer R_2.

Lire le nombre de cm^3 de gaz non absorbé.

e) *Calcul:* Celui-ci se fait à l'aide des formule suivantes, la réduction à 0^0 et 760^0 torrs étant indispensable:

$$\text{Volume initial réduit} = V = V_{20}^{p} \cdot (p\text{-}2) \cdot 0{,}001226$$

$$\text{Volume final réduit} = W = W_{20}^{p} \cdot (p\text{-}[2+159{,}6]) \cdot 0{,}001226$$

$$\boxed{\%\ N_2O = \left(100 - \frac{W \cdot 100}{V}\right) + 2{,}05}$$

où p = pression barométrique.

Remarque: Si le gaz a été en contact avec une solution aqueuse il est nécessaire de tenir compte de la tension de vapeur de l'eau (17,5 torrs à 20^0) en la soustrayant encore de p.

Discussion: La précision des résultats donnés par cette méthode est de $\pm$ 0,3 %. La reproductibilité est bonne. Le CO_2 est dosé quantitativement en même temps que le N_2O. Il convient donc de doser l'acide carbonique par les méthodes ordinaires lorsque les essais préliminaires en ont décelé la présence et d'en soustraire la valeur du chiffre obtenu pour le N_2O.

Methode vermittelst Absorption in Chloroform
(Deutscher Text)

Die Methode gestaltet sich im Detail wie folgt:

Reagens: Mit Luft gesättigtes Chloroform. (Man leitet 30 Minuten lang Luft durch Chloroform hindurch.)

Apparatur (Figur Nr. 5): Eine Bunte-Glasbürette von 100 cm^3 Inhalt mit Einteilung in $^1/_5$ cm^3, umgeben von einem Wassermantel zur Konstanthaltung der Temperatur.

Eine Hempel-Gaspipette von 100 cm^3 Inhalt je Kugel. Ebenfalls von einem Wasserbad umgeben. U-Rohr (U) ist mit Quecksilber gefüllt (siehe Figur 5).

Die Glasrohre müssen Glas auf Glas stossen und mit Vakuumschläuchen verbunden sein. Da N_2O in Kautschuk löslich ist, treten bei gewöhnlichen Schläuchen Verluste nach aussen ein.

Eine Schmierung der Schliffe und Verbindungen darf nicht mit Fetten erfolgen, da N_2O in solchen löslich ist. Geeignet ist Glyzerin.

Eine mechanische Einrichtung zum Schütteln der Hempel-Pipetten ist zu empfehlen, jedoch nicht unbedingt notwendig (siehe französischer Text). Die

Wasserbäder müssen gross genug sein, um die Bewegung der Hempel-Pipette zu gestatten und die Temperatur möglichst konstant zu halten. Im Laufe der Bestimmung sollte sich die Temperatur nicht um mehr als $\pm$ 0,2° ändern.

Ausführung: Quecksilber in Bunte-Bürette bis zum Hahn R_1 steigen lassen. Hahn schliessen. Das mit Luft gesättigte Chloroform in Kugel H_1 der Hempel-Pipette einfüllen. Durch Hahn R_1 Verbindung zwischen Bürette und Pipette herstellen. Durch Senken des Quecksilberspiegels Chloroform aus H_1 in H_2 übertreten und bis N_1 steigen lassen. Hahn R_1 schliessen. Der Apparat ist zur Absorption bereit. Beide Wasserbäder auf 20° einstellen.

N_2O in leichtem Strome aus dem Druckgefäss strömen lassen. Quecksilber in Bunte-Bürette bis Hahn R_1 steigen lassen. Hahn ist geöffnet gegen L_2. Schlauch, aus welchem N_2O ausströmt, mit L_2 verbinden und das Gas unter leichtem Überdruck in Bürette eintreten lassen und mit Gas füllen. Füllung wiederholen.

Auf etwas über 100 cm³ einstellen. Einige Minuten warten bis Gas die Temperatur des Wasserbades angenommen hat. Hierauf genau auf 100 cm³ einstellen.

R_1 gegen Hempel-Pipette öffnen und das Gas langsam in Kugel H_2 treiben. Pipette ständig bewegen. Quecksilber aus Bürette bis N_2 treten lassen. Unter Bewegung Gas zirka 10 Minuten mit Chloroform in Berührung lassen.

Nicht absorbiertes Gas in Bürette überführen und Volumen in üblicher Weise messen.

Berechnung zwecks Reduktion auf

Ausgangsvolumen $V = V_{20}^{p} \cdot (p-2) \cdot 0{,}001226$

Endvolumen $W = W_{20}^{p} \cdot (p-[2+159{,}6]) \cdot 0{,}001226$

% N_2O $= (100 - \frac{W \cdot 100}{V}) + 2{,}05$

Zusammenfassung

1. In einem ersten Teil werden die physiologischen und toxikologischen Eigenschaften des N_2O besprochen. Die Unschädlichkeit dieses Gases in den bei der Schlagrahmbereitung zur Resorption gelangenden Mengen kann als erwiesen gelten. Wird Rahm unter N_2O-Druck, insbesondere unter Beimischung von CO_2, aufbewahrt, so ist eine gewisse Hemmung der Bakterientätigkeit und damit Verbesserung der Haltbarkeit festzustellen.

2. Im Teil II werden die physikalischen Eigenschaften von N_2O sowie dessen Herstellungs- und Verwendungstechnik besprochen.

3. Teil III ist der Ableitung einer neuen Bestimmungsmethode gewidmet. Diese beruht auf der Fähigkeit von Chloroform, N_2O leicht aufzulösen. Durch experimentelle und rechnerische Ausschaltung einiger Fehlerquellen gelingt es, ohne Verwendung von Spezialapparaten, zu recht genauen Resultaten zu gelangen.

4. Im Teil IV wird die Probenerhebung sowie die qualitative und quantitative Prüfung des Gases beschrieben.

Résumé

1. La Partie I de ce travail traite des propriétés physiologiques et toxicologiques du N_2O. Il est prouvé que ce gaz n'est pas nocif eu égard aux quantités mises en jeu lors de la préparation de la crème fouetté. D'autre part, il y a une diminution certaine de l'activité bactérienne et par conséquent une meilleure conservation lorsque la crème est gardée sous pression de N_2O, spécialement quand ce gaz contient encore du CO_2.

2. Dans la Partie II on expose les propriétés physiques du N_2O ainsi que les techniques de fabrication et d'utilisation de ce gaz.

3. La Partie III est consacrée à l'élaboration d'une nouvelle méthode de dosage du N_2O. Elle repose sur l'absorption du N_2O dans le chloroforme et permet d'obtenir de bons résultats sans avoir recours à un appareil spécial. Il suffit de prendre certaines précautions opératoires et de faire intervenir un facteur de correction dans le calcul du résultat final.

4. La Partie IV contient la manière de prélever le gaz ainsi que les méthodes d'analyse qualitative et quantitative.

Littérature

1) Bericht von Prof. Wilbrandt, Bern, an das Eidg. Gesundheitsamt vom 4. 9. 47.
2) *Martin,* C. R. Académie des sciences, Paris, **106,** 290 (1888).
3) *Bock,* in «Handbuch der experim. Pharmakologie» (Hefter, Berlin 1923, S. 122).
4) Siehe Tabelle der Löslichkeit von Stickstoffoxydul in verschiedenen Flüssigkeiten, Teil II dieser Arbeit, Seite
5) *Nixcloux,* Les anesthésiques généraux, Paris 1908) page 167.
6) *B. M. Davidson,* J. of Pharmac. and exper. Therapy, **25,** 93 (1925).
7) *Meneghetti,* Kritische Übersicht und experim. Nachforschungen über die Möglichkeit von Vergiftungen mit Stickstoffoxydul, April 1940.
8) *Bart,* Arch. für Hygiene **91,** 1 (1922).
9) *Gmehlin,* Handbuch, Tome 4, 8e édition (1936).
10) *Just,* Z. phys. Chem. **37,** 348 (1901).
11) *W. Manchot,* Z. anorg. Chem. **141,** 57 (1924).
12) *G. Geffcken,* Z. phys. Chem. **49,** 257 (1904).
13) *Gniewoszy,* Z. phys. Chem. **1,** 70 (1887).
14) *W. Kunerth,* Phys. Rev. **19,** 519 (1922).
15) *J. Horiuchi,* Abs. Rikwagaku-kenkyu-jo Iho **1,** 12 (1928).
16) *K. H. Meyer,* Z. physiol. Chem. **112,** 55 (1921).
17) *Bennett,* J. Phys. Chem. **34,** 1137 (1930).
18) *M. Volmer,* Z. phys. Chem. B **9,** 141 (1930).
19) *A. L. Chaney,* Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. **4,** 185 (1933).
20) *Küster-Thiel,* Logarithmische Tafeln, 46e—50e Ed. Berlin (1940).
21) *M. Vignau,* Chim. anal. **32,** 36 (1950).
22) Handbuch der Lebensmittelchemie, Band III, Springer, Berlin (1936).
23) Projet pour le 2e supplément à la pharmacopée helvétique V (Laboratoire de la Pharmacopée, chef Dr Käsermann, S. f. h. p., à Berne)
24) Pharmacopée des Etats-Unis d'Amérique XIII.