

à Amsterdam, en 1927, a construit des graphiques pour quelques solutions, au moyen desquels on peut établir la composition des solutions, en déterminant seulement le poids spécifique et la réfraction.

Un des graphiques de Wetselaar s'occupe des solutions alcooliques de sucre.

A l'aide de ces graphiques, M. Ter Wee et moi avons rédigé quelques formules, de sorte qu'on peut se passer des graphiques eux-mêmes. Mais en tout cas les graphiques sont très utiles, d'autant plus qu'on peut y combiner toutes les propriétés physiques qu'on désire.

Surtout le graphique pour les solutions alcooliques sucrées est un moyen simple et sûr pour déterminer la teneur en alcool et en sucre des liqueurs et la teneur en alcool et en matières dissoutes des vins.

Le graphique se fait de la manière suivante :

On fait une solution aqueuse de sucre, dont on connaît exactement la teneur, ne dépassant pas 60 %. On dilue 10 parties en poids de cette solution, avec 90 parties en poids d'un liquide alcoolique atténuant ; ensuite on mélange 20 parties en poids de la solution de sucre avec 80 parties en poids du liquide alcoolique, 30 parties avec 70, etc., etc.

Le liquide alcoolique contient consécutivement 0, 10, 20, 30, ... 90 % d'alcool, soit en parties en poids ou en volume.

De tous les mélanges qu'on obtient de cette manière, on détermine le poids spécifique et la réfraction, et en mettant les chiffres obtenus dans un graphique, on peut construire les lignes qui sortent toutes d'un même point, indiquant le poids spécifique et la réfraction d'une solution aqueuse de sucre à 60 %.

On peut augmenter l'exactitude des lignes obtenues en faisant plus de dilutions que nous ne l'avons mentionné, par exemple en augmentant la teneur en alcool du liquide atténuant par 5 ou 2,5 % cu en mélangeant 5 ou 2,5 parties en poids de la solution de sucre, avec 95 ou 97,5 parties en poids du liquide atténuant, etc., etc.

Pour des buts pratiques, il n'est pas nécessaire de faire des graphiques complets pour toutes les concentrations de sucre et d'alcool. On fait un choix spécial de la partie du graphique dont on a besoin et qu'on peut agrandir pour chaque examen spécial dont on s'occupe.

Par exemple, pour l'examen des liqueurs, il faut la partie du graphique avec des teneurs très élevées en sucre et en alcool ; pour l'examen des vins doux et des vins blancs, on construit plus en détail la partie du graphique qui concerne les teneurs en sucre d'environ 18 % et en alcool de 8-20 %.

Pour les vins rouges, pour les bières, pour les vins du Rhin, on étudie spécialement une autre partie du graphique.

Il est aussi possible de perfectionner les graphiques en remplaçant les solutions de sucre par des solutions des matières solides des objets spéciaux qu'on étudie ; par exemple des résidus des vins ou des bières, qu'on obtient après en avoir éliminé l'alcool.

M. Vivario croit qu'il serait intéressant d'appliquer la méthode qui vient d'être exposée à la détermination de l'extrait et de l'alcool des vins et à celle de l'extrait et des acides volatils des vinaigres.

Les applications de la spectroscopie

par P. Swings,
Chargé de Cours à l'Université de Liège
(Institut d'Astrophysique)

Il peut, à première vue, paraître bizarre qu'un astronome vienne faire une communication à un Congrès de Pharmacie, et certainement, il y a vingt-cinq ans, cela eût paru inexplicable. A l'heure actuelle, il

Van de zoo verkregen mengsels bepaalt men het soortelijk gewicht en den brekingsindex.

De uitkomsten van de bepalingen van het soortelijk gewicht zet men uit langs den ordinaat, die van den brekingsindex langs de abcis.

Men verkrijgt op deze wijze zacht gebogen lijnen, die alle uitgaan van een zelfde punt, het punt, dat aangeeft soortelijk gewicht en brekingsindex van spiritus.

De bovenste lijn van deze grafiek is de lijn, die van een oplossing van suiker in water de verhouding aangeeft tusschen soortelijk gewicht en brekingsindex.

Bij verdunningen met spiritus van een hooger alcoholgehalte dan een bepaald volumeprocent loopen de lijnen niet door, daar bij deze hooge alcoholgehalten de suiker uitkristalliseert ; hierbij treedt een groote vertraging op, zoodat men in vele gevallen soortelijk gewicht en brekingsindex van een oververzadigde oplossing kan bepalen.

Van een dergelijke grafiek kan men de nauwkeurigheid nog verhoogen, door niet te vermengen in hoeveelheden, die telkens 10 gram, maar minder, b. v. 5 of 2,5 gram, verschillen en de openvolgende sterkten der gebruikte spiritussoorten met verschillende alcoholgehalte te doen opklommen met 5 of 2,5 %.

In de zoo verkregen grafiek kan men door eenvoudige berekening de punten bepalen, die men voor zijn onderzoek wenscht te gebruiken ; dit kan met groote nauwkeurigheid door interpolatie geschieden.

Door de punten met een gelijk gehalte aan suiker, hetzij per 100 gram, hetzij per 100 cm³, en de punten met overeenkomstig alcoholgehalte in gewichts- of volumeprocenten van de geheele vloeistof of van het oplosmiddel, al naar men dit noodig heeft, te verbinden, krijgt men een grafiek, waarin men, nadat men van de te onderzoeken vloeistof soortelijk gewicht en brekingsindex heeft bepaald, onmiddellijk gewenschte gegevens kan aflezen.

Het behoef geen betoog, dat men voor de bepaling van het soortelijk gewicht en den brekingsindex die temperaturen zal kiezen, die het best stroken met de plaatselijke verhouding. Overeenkomstig de algemeene in de literatuur gevolgde gewoonte, om soortelijk gewicht bij 15° en brekingsindex bij 17,5 ° te bepalen, is deze grafiek bij die temperaturen ontworpen.

Men zou, ook bij het opstellen van de grafieken, in plaats van een suikeroplossing uit te gaan, ook gebruik kunnen maken van de oplosingen, die na afdestilleeren van den alcohol overblijven en deze op de wijze als boven is aangegeven kunnen verdunnen met spiritus van verschillende sterkten.

LITERAATUUR

Ph. Mr. F. WRATSCHEK, *Refraktodensimetrie der Tinkturen*. (Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereines, 1914, 52, Blz. 286).

G. A. WETSELAAR, *Het bepalen van de samenstelling van spiritueuze oplossingen door middel van soortelijk gewicht en brekingsindex*, Amsterdam, 1927, Diss.

H. TER WEE en P. VAN DER WIELEN, *Indirecte methode ter bepaling van droogrest- en spiritusgehalte in tinkturen en wijnen*, Pharmaceutisch Weekblad, 1931.

Résumé français

Dans le but de déterminer la teneur en alcool et en substances dissoutes dans les solutions spiritueuses, on fait souvent usage des graphiques que Wratscheko a publiés en 1914. C'est ce qu'on fait, par exemple, pour l'essai des teintures et de l'alcool camphré.

M. le Dr Wetselaar, qui a défendu une thèse sur le même sujet,

n'en est plus de même. Il n'existe plus entre les différentes sciences expérimentales : physique, chimie, astrophysique, pharmacie, biologie, etc., de cloison étanche ; en particulier, une technique leur est devenue commune à toutes : c'est la spectroscopie. Au fond, lorsque le pharmacien recherche spectroscopiquement si, par exemple, une solution qu'on lui présente contient un alcaloïde quelconque, il résout le même problème que l'astronome étudiant la composition d'une atmosphère stellaire.

Dans cette courte communication, nous voudrions insister particulièrement sur les principaux avantages de la méthode spectroscopique d'analyse. Tout d'abord, remarquons bien que l'analyse spectrale est sortie complètement du stade « qualitatif » ; à l'heure actuelle, on peut faire un grand nombre d'analyses quantitatives, celles-ci étant même parfois extrêmement rapides (cas des alliages).

Comme on le sait, on emploie surtout deux méthodes :

a) Les spectres d'émission (flamme, arc, étincelle)⁽¹⁾ ; on obtient ainsi des renseignements sur les atomes présents (mais, en général, pas sur les formules moléculaires) ;

b) Les spectres d'absorption, renseignant sur les composés moléculaires.

Les méthodes spectrales⁽²⁾ présentent quelques avantages très importants :

1° Leur très grande sensibilité (par exemple on détecte aisément 0,0002 % de Pb dans l'or) ;

2° Leur rapidité et leur simplicité ;

3° Tous les éléments sont détectés simultanément pour une consommation très réduite de substance (de l'ordre de quelques milligrammes) ;

4° On peut conserver pour chaque analyse les clichés photographiques qui sont des documents durables.

Parmi les méthodes d'analyse quantitative par spectres d'émission, nous citerons notamment les suivantes, dont la première peut s'appliquer à tous les problèmes, tandis que les autres impliquent la préparation préliminaire de tables qui ne peuvent être réalisées que dans des laboratoires de recherches :

a) Méthode des substances étalonnées ;

b) Méthode des couples de raies homologues (surtout pour les alliages ; très rapide : une heure suffit pour l'analyse quantitative complète d'un alliage) ;

c) Méthode de gradation d'intensité suivant la hauteur des raies. En fait, un opérateur un peu expérimenté, se trouvant devant un problème bien déterminé, trouvera aisément la méthode la plus adéquate.

Pour la spectrographie d'absorption, la grosse question pour la plupart des techniques précises consistait dans la standardisation de la plaque photographique ; actuellement cet étalonnage ne présente plus aucune difficulté et n'exige plus aucun appareil spécial. Il suffit, par exemple, d'utiliser une source lumineuse à spectre continu et de placer devant la fente largement ouverte du spectrographe une pièce métallique à ouvertures croissantes connues ; on obtient une gamme de spectres continus correspondant à des intensités croissant suivant des rapports connus et permettant l'étalonnage de l'émulsion photographique.

Dans ces dernières années, un très grand nombre d'applications de

(1) Pour l'analyse des gaz on vapore par spectres d'émission, on utilisera une décharge dans le gaz raréfié (de préférence par ondes courtes entrevenues, sans électrode intérieure) (2) Pour un exposé détaillé, voir F. SWENNA, *La Spectroscopie appliquée*, Bibl. Scient. Budge, env. 200 p. Ed. Thoms, 1936.

la spectroscopie⁽¹⁾ ont été publiées, notamment dans les directions suivantes :

a) Recherche de traces de corps étrangers dans les produits soi-disant purs (fer, cuivre, graphite, ...) ; ainsi dans un cuivre pur à 99,964 % on a trouvé et dosé spectroscopiquement des traces de Ni, Fe, Pb, Sn, Bi, Ti, Ca, Mg, Zn ; dans certaines usines allemandes (fondereus de platine, fabriques d'accumulateurs, ...) les matériaux bruts reçus (Pt, Pb, Sb, Ni, Cd, ...) ne sont plus analysés que spectroscopiquement ;

b) Étude des eaux minérales ; dans une recherche en collaboration avec le Professeur Vivario, nous avons trouvé dans certaines eaux de la région de Spa, les éléments suivants : Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, B, Al, Si, Fe, Mn, etc... ; la présence de certains de ces éléments (par exemple B et Mn) est importante au point de vue de la Géologie et de la Biologie ;

c) Nombreuses applications pathologiques (par exemple, étude des cristallins d'yeux d'animaux atteints de cataracte ; les recherches diverses de Werner Gerlach ; etc...)

d) Traces de métaux dans les différents organes du corps humain (cœur, foie, poulmon, rate, cerveau, rein, etc...), dans les huiles, les substances alimentaires, le caoutchouc, les verres, le papier (billets de banque, par exemple), etc... ;

e) Applications à la médecine légale, à la toxicologie (par exemple : démonstration d'intoxications par le mercure) ;

f) Détermination d'authenticité de peintures par recherche de traces de certains éléments dans les pigments ;

g) Etude comparative des compositions des algues, bitumes, pétroles, etc... ;

h) Etude des vitamines, alcaloïdes, sérums, protéines, aminoacides, pigments biliaires, etc... ;

i) Recherches archéologiques diverses ;

Etc..., etc...

Bien entendu, les possibilités des méthodes spectroscopiques ont aussi des limites : certains éléments sont quasi impossibles à déceler par spectres d'émission ordinaire (Cl, Br, I, O, S, Se, N) ; d'ailleurs le spectrographe doit être, en général, utilisé comme complément de l'analyse chimique qui fournira les indications concernant les teneurs en éléments abondants (en général, on ne doit appliquer les méthodes spectrales d'émission que pour des teneurs inférieures à 10 %).

M. Fabre insiste, comme le rapporteur, sur l'utilité des méthodes physico-chimiques dans les études pharmaceutiques.

Séance du samedi 17 novembre, après-midi.

Sur la composition des éthérols

par G. Batta,
Professeur à l'Université de Liège

Des préoccupations écartées du domaine pharmaceutique d'une part, divers accidents dont plusieurs mortels, et que j'ai pu suivre de près, d'autre part, m'incitent à exposer, comme participation à la commémora-

(1) A l'Université de Liège, l'importance de la Spectroscopie pour les sciences appliquées a été consacrée, par la création en Faculté Technique, en 1935, d'un cours libre de Spectroscopie appliquée.