

TRAITÉ D'ANALYSE
DES
HUILES MINÉRALES
DES MATIÈRES GRASSES
DES
GOUDRONS ET BITUMES ET DES PRODUITS DÉRIVÉS
COMPRENANT UNE
ÉTUDE SPÉCIALE DES HUILES DE GRAISSAGE

A LA MÊME LIBRAIRIE

- C. SCHNABEL. **Traité de Métallurgie générale.** Traduit d'après la deuxième édition allemande, par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8° de 755 pages, avec 768 figures dans le texte. Relié 30 fr.
- C. SCHNABEL. **Traité théorique et pratique de métallurgie.** *Cuivre, plomb, argent et or.* Deuxième édition française, publiée d'après la deuxième édition allemande revue et augmentée des travaux les plus récents, par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8° de 1 200 pages, avec 756 figures dans le texte. Relié 45 fr.
- C. SCHNABEL. **Traité théorique et pratique de métallurgie.** *Zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium.* Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8° de 648 pages, avec 375 figures dans le texte 30 fr.
- W. BORCHERS. **Traité d'électrométallurgie.** *Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cérium, lanthane, d'ylme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc.* Traduit d'après la deuxième édition allemande par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8° de 476 pages, avec 198 figures dans le texte 25 fr.
- V. OHLMÜLLER. **Guide pratique pour l'analyse de l'eau.** *Analyse chimique, micrographique et bactériologique.* Traduit d'après la deuxième édition allemande par le D^r L. GAUTIER, 1 vol. in-8°, avec 76 figures dans le texte et une planche. Relié 10 fr.
- M. BUCHELER. **Manuel de distillerie.** *Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées.* Traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8°, avec 156 figures dans le texte. Relié 30 fr.
- F. FISCHER. **Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage.** Traduit d'après la quatrième édition allemande par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié 6 fr.
- V. HÖLBLING. **Traité de la fabrication des matières de blanchiment.** Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8°, avec 250 figures dans le texte. Relié 15 fr.
- M. KLAR. **Traité pratique des emplois chimiques du bois.** *Carbonisation du bois en vases clos, fabrication de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone et autres produits dérivés.* Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8°, avec 59 figures dans le texte. Relié 15 fr.
- J. JIGINSKY. **Manuel de la ventilation des mines.** *Atmosphère des mines, grisou, production et répartition du courant d'aérage, ventilation des travaux, éclairage des mines, explosions de grisou et incendies miniers, appareils de sauvetage.* Traduit d'après la quatrième édition allemande, revu et augmenté par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8°, avec 254 figures dans le texte et deux planches en couleurs. Relié 15 fr.
- H. SCHREIB. **Traité de la fabrication de la soude, d'après le procédé à l'ammoniaque.** Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8°, avec 124 figures dans le texte et 3 planches. Relié 18 fr.
- C. FREIDHEIM. **Précis d'analyse chimique quantitative des substances minérales.** Traduit d'après la sixième édition allemande par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8°, avec 42 figures dans le texte. Relié 18 fr.
- W. BORCHERS. **Les fours électriques.** *Production de la chaleur au moyen de l'énergie électrique et construction des fours électriques.* Traduit d'après la deuxième édition allemande, par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. grand in 8° avec 292 figures dans le texte. Relié 15 fr.

TRAITÉ D'ANALYSE
DES
HUILES MINÉRALES
DES MATIÈRES GRASSES
DES
GOUDRONS ET BITUMES ET DES PRODUITS DÉRIVÉS.

COMPRENANT

UNE ETUDE SPÉCIALE DES HUILES DE GRAISSAGE

PAR

Le D^r D. HOLDE

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES TECHNIQUES DE BERLIN
ET A L'OFFICE ROYAL D'ESSAIS DES MATIÈRES PREMIÈRES ET DES PRODUITS INDUSTRIELS
DE GROSS-LICHTERFELD

ÉDITION FRANÇAISE PUBLIÉE D'APRÈS LA DEUXIÈME ÉDITION ALLEMANDE-
AUGMENTÉE ET MISE AU COURANT DES TRAVAUX LES PLUS RÉCENTS

Par le D^r L. GAUTIER

Avec 134 figures dans le texte

PARIS & LIÈGE
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

Successeur de BAUDRY et C^{ie}

PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES

LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1909

PRÉFACE

L'analyse des huiles minérales et des matières grasses a subi dans ces dernières années d'importants perfectionnements. De nouveaux procédés analytiques ont, en effet, permis de déterminer la composition exacte de ces différents corps et de reconnaître avec facilité leurs très nombreuses falsifications.

Les matières dites lubrifiantes, les *huiles de graissage*, qui sont maintenant fabriquées presque exclusivement avec des huiles minérales, ont, été dans ces derniers temps, l'objet d'une étude approfondie aux points de vue physique, chimique et mécanique; cette étude offre une importance considérable, car elle permet à l'essayeur de reconnaître facilement si l'huile de graissage soumise à son examen convient réellement pour l'usage pour laquelle elle a été vendue et qu'elle peut y être employée sans danger. Une bonne part de cet ouvrage est consacrée à l'étude de ces huiles.

Il n'est donc pas étonnant, d'après ce qui vient d'être dit, que le D^r Holde, professeur à l'Ecole des hautes études techniques de Berlin, ait songé à publier, sur le sujet en question, un livre, dont nous donnons dans le présent ouvrage la traduction française.

Mais nous avons dû ajouter à notre travail, la description des procédés et appareils plus spécialement usités dans nos

laboratoires et en même temps le compléter des travaux qui ont été donnés dans les recueils périodiques depuis la publication de la deuxième édition allemande (Berlin 1905).

Nous espérons que l'œuvre de M. le professeur Holde, ainsi complétée, recevra dans nos laboratoires un favorable accueil et sera de nature à rendre de nombreux services aux chimistes s'occupant de l'analyse des huiles minérales et des matières grasses, ainsi que des produits de leur traitement industriel.

Melle (Deux-Sèvres), Janvier 1909.

D^r L. GAUTIER.

ANALYSE
DES
HUILES MINÉRALES
ET DES
MATIÈRES GRASSES

CHAPITRE PREMIER

—

LE PÉTROLE ET LES PRODUITS
DE SON TRAITEMENT

A. PÉTROLE BRUT

I. Gisements, caractères extérieurs et emploi

Le pétrole brut jaillissant de la terre offre ordinairement une couleur foncée, variant du brunâtre au noir ; mais on rencontre aussi quelquefois, par exemple, en Pensylvanie, des espèces de coloration plus claires (du jaune clair au brun rougeâtre). Les huiles brutes existent le plus souvent sous la forme de deux types principaux, savoir : *a*) les huiles tout à fait pauvres en paraffine, qui n'en contiennent ordinairement que de 0 à 1 p. 100 tout au plus, et peu de benzine, ainsi que relativement peu de pétrole (huile d'éclairage), mais qui, au contraire, renferment beaucoup d'huile de graissage se solidifiant difficilement (par exemple, l'huile brute de Bakou et l'huile lourde de Wielze) ; *b*) les huiles riches en paraffine avec 3-8 p. 100 de paraffine, c'est-à-dire qui ordinairement contiennent aussi de grandes quantités de benzine, d'huile d'éclairage et des fractions d'huile de graissage fluides, accompagnant la paraffine (par exemple, les huiles de Pensylvanie et d'Alsace).

Le traitement du pétrole brut comprend pour les types *a* et *b* la séparation des benzines légère et lourdes, de l'huile d'éclairage à point d'ébullition plus élevé venant ensuite, et des huiles de graissage et des paraffines bouillant à une température encore plus haute (au-dessus de 300°); et cette séparation a lieu par distillation, suivie d'un raffinage des huiles brutes par l'acide sulfurique, etc.

Les principaux lieux de production du pétrole en Allemagne sont la petite localité de Wietze, située dans la province de Hanovre, et Pêchebroon, en Alsace.

Les huiles d'Alsace riches en paraffine conviennent pour préparer de la benzine, de l'huile d'éclairage, des huiles lubrifiantes se solidifiant facilement, des huiles de dégraissage, des huiles à gaz et de l'asphalte ou brai; depuis quelque temps, on en extrait aussi de la paraffine.

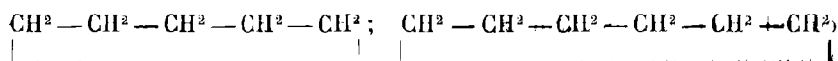
On extrait actuellement par jour à Wietze environ 600 barils d'huile lourde et 1 000 — 1 500 barils d'huile légère riche en pétrole; cette huile contient aussi 3 p. 100 de paraffine. En Amérique et en Russie, on extrait annuellement environ 80 90 millions de tonnes de pétrole, en Roumanie, 3 millions de tonnes, en Galicie, à peu près autant, en Allemagne, en totalité, 150 000 tonnes environ. On consomme actuellement en Allemagne environ 20 millions de kilogrammes d'huile de graissage pour wagons, qui proviennent en majeure partie de matière première allemande.

La production du pétrole est aussi importante à Java; de grandes quantités de benzines sont importées en Allemagne pour moteurs à gaz et autres usages. L'huile brute américaine et certaines huiles brutes, provenant de la Galicie et de la Roumanie, constituent la principale matière première de la préparation de la paraffine de pétrole pour bougies de bonne qualité, ainsi que de la fabrication du pétrole d'éclairage et de la benzine de pétrole. Les huiles de graissage préparées avec ces huiles brutes ont en général un point de solidification plus élevé (près de 0°) que les huiles russes. Quelques huiles de Galicie, par exemple, celle de Grosno, fournissent également des huiles de graissage recherchées pour machines, pour wagons de chemins de fer, etc., présentant, avec un point de solidification assez bas, une bonne viscosité et un point d'inflammation élevé. Les huiles à cylindres américaines, très peu fluides ou de la

consistance d'une pommade, se sont montrées excellentes pour le graissage des cylindres à vapeur (voy. Huiles minérales de graissage, p. 90 et suiv.). Du pétrole brut, on retire en outre des huiles pour actionner les moteurs à gaz, des huiles pour transformateurs et comme résidus de distillation de l'huile pour chauffage (masout), du goudron, du brai ou asphalte, du coke pour électrodes, etc.

II. Composition chimique

Les pétroles bruts de tous les pays se composent surtout — contrairement à ce qui a lieu pour le goudron de houille — de différents hydrocarbures à point d'ébullition élevé, de nature non aromatique, parmi lesquels les plus légers sont insolubles dans l'acide sulfurique concentré, tandis que les plus lourds s'y dissolvent partiellement. Toutefois, on trouve aussi dans différents pétroles bruts de petites quantités d'hydrocarbures aromatiques — benzine et homologues supérieurs; KRÄMER et BÖTTCHER¹, par exemple, ont séparé de l'huile de Oelheim de petites quantités de naphthaline. La nature chimique des fractions visqueuses des pétroles bruts employées pour le graissage reste encore inexpliquée; on sait seulement qu'elles se composent d'hydrocarbures très fortement saturés, mais n'absorbant que faiblement le brome et l'iode (voyez plus loin). Les autres fractions des pétroles, c'est-à-dire la benzine, le pétrole d'éclairage, l'huile à gaz et la paraffine, sont surtout formées, dans le pétrole américain, c'est-à-dire dans le pétrole de Pensylvanie, d'hydrocarbures de la série du méthane C^mH^{2m+2} , dans le pétrole russe de composés désignés sous le nom de naphènes, pour la découverte et de l'examen desquels LISSENKO, BEILSTEIN, KURBATOFF, WREDEN, MARKOWNIKOFF et d'autres se sont acquis un grand mérite². La plupart des naphènes doivent, d'après les recherches récentes de KISHNER, ASCHAN et d'autres, être regardés comme des polyméthylènes cycliques, par exemple :



¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges., XX, 593 (1887),

² Voy. WISCHN, Die Naphtene, p. 3 et suiv.

et ils sont appelés pentaméthylènes, hexaméthylènes, méthylhexaméthylènes, etc. Si tant est que ces composés dérivent de l'hexaméthylène, on peut du reste les considérer aussi comme des benzènes hydrogénés ou des homologues du benzène hydrogéné. Les naphthènes ne réagissent pas avec le permanganate, l'acide sulfurique concentré, mais ils forment, bien que difficilement, des produits de substitution avec le chlore, le brome, l'acide azotique étendu, et ils sont en général plus voisins des paraffines que des hydrocarbures benzéniques. L'acide azotique concentré produit avec l'hexanaphthène de l'acide adipinique, avec le pentaméthylène de l'acide glutarique.

Les hydrocarbures de l'huile du Texas, riche en soufre et en azote, se composent surtout, d'après MABERY, d'hydrocarbures de la série C^mH^{2n-2} , dont l'élément principal est un anneau polyméthylé double¹. Dans les pétroles d'Allemagne, de Galicie et de Roumanie, il se trouve, suivant leur origine, des huiles dans lesquelles ce sont les hydrocarbures du groupe méthane qui prédominent, tandis que dans d'autres ce sont les naphthènes. G. KRÄMER et W. BÖTTCHER (*loc. cit.*) ont montré, par exemple, que, dans la partie indifférente du pétrole d'Oelheim il y a beaucoup plus de naphthènes que dans la même partie des huiles du lac Tégern et de Péchelbroon. Dans les huiles de Galicie et de Roumanie, on rencontre aussi de notables quantités de carbures. Comme éléments secondaires, on trouve dans un grand nombre d'huiles brutes (en grande quantité dans l'huile du Texas principalement) des bases pyridiques, qui proviendraient de la décomposition de restes d'animaux marins, lesquels seraient la matière qui aurait donné naissance au pétrole ; on y rencontre en outre du soufre en combinaisons analogues au mercaptan et aux sulfures (surtout abondants dans l'huile brute de l'Ohio), ainsi que de l'asphalte contenant de l'oxygène et du soufre. Le pétrole lourd de Wietze (Hanovre) est riche en asphalte. ENGLER et JEZIORANSKI² ont montré que les fractions bouillant au-dessus de 200° des huiles brutes de Galicie, de Russie (Bibi-Eybat) et de Péchelbroon se dissolvent complètement dans l'acide sulfurique concentré et qu'elles ont une teneur en carbone (de 87 p. 100 en moyenne) ne dépassant pas beau-

¹ *Journ. amer. chem. Soc.*, XXIII, 264 (1901).

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXVIII, 2501 (1885).

coup celle des oléfines (qui est en moyenne de 85,7 p. 100). Elles devraient donc contenir de grandes quantités d'hydrocarbures encore plus pauvres en hydrogène. Des fractions de l'huile de Pensylvanie bouillant au-dessus de 100°, il ne se dissolvait, toutefois, que 25 p. 100 dans l'acide sulfurique concentré. Cela correspond aux résultats obtenus par MABERY, qui, dans les fractions des huiles de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada, entrant en ébullition au-dessus de 200°, trouva des hydrocarbures gras jusqu'à $C^{20}H^{41}$, ainsi que des termes des groupes C^nH^{2n} et C^nH^{2n-2} , jusqu'à $C^{28}H^{54}$. Ces hydrocarbures ¹, contrairement à ceux de la série C^nH^{2n} fondant au-dessus de 50°, étaient encore fluides à - 40°. KRÄMER et SPILKER ² ont trouvé une huile de graissage de Bakou qu'ils avaient soigneusement épurée par l'acide sulfurique concentré, composée de 87 p. 100 de carbone et 10 p. 100 d'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle correspondait à la formule $C^{20}H^{36} = C^nH^{2n-4}$; ils admettent que 2 molécules de décylène polymère $(C^{10}H^{20})^2$ se changent en 2 molécules des combinaisons hydrogénées $C^{10}H^{22}$ et $C^{20}H^{36}$. L'analyse élémentaire des huiles brutes mentionnées a donné, d'après ENGLER et JEZIORANSKY, les nombres suivants :

	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100	Oxygène p. 100
Galicie.	86,18	13,82	—
Bakou	86,21	13,49	0,30
Alsace	85,38	12,68	1,94
Pensylvanie	86,10	13,90	—

Les fractions bouillant au-dessous de 200° contiennent principalement des hydrocarbures saturés de la série du méthane et des naphthènes. Du reste, la teneur en carbone des pétroles bruts de provenance différente, oscille entre 75,9 et 88,7 p. 100 et leur teneur en hydrogène varie de 9,6 à 14,8 p. 100, celle en oxygène de 0,1 à 6,9 p. 100, celle en azote entre 0,02 et 4,1 p. 100 et enfin la teneur en soufre oscille entre 0,01 et 2,2 p. 100.

¹ *Amer. chem. Journal*, XXVIII, 165 (1902).

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXVI, 645 (1903).

III. Origine.

a. Hypothèse d'Hofer-Engler. — Suivant HÖFER et C. ENGLER ¹, le pétrole se serait formé surtout aux dépens de restes de matières grasses (adipocire) d'une grande faune marine (de poissons, de mollusques, etc. et surtout de foraminifères) par décomposition sous haute pression, processus dans lequel, après la décomposition des matières albuminoïdes et leur transformation en combinaisons sulfurées et azotées solubles dans l'eau, il s'est d'abord formé aux dépens de l'adipocire restant (acides gras), avec mise en liberté d'acide carbonique, d'eau, etc., des hydrocarbures devant donner naissance au pétrole (dit proto-pétrole). Ceux-ci, dans le cours des autres périodes géologiques, se sont en partie polymérisés en produisant les hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé. L'accroissement du poids spécifique observé par ENGLER lorsqu'on abandonne le pétrole à lui-même, parle en faveur de cette dernière hypothèse. Suivant MARCUSSON ², dans la plupart des cas, il a dû se former, aux dépens des matières grasses, des hydrocarbures à poids moléculaire élevé, analogues aux huiles de graissage, non comme produits primaires, mais cependant plus tôt que les substances légères analogues aux benzines et au pétrole. Ce n'est qu'à une plus haute température ou sous une plus forte pression que doivent s'être produites les huiles légères aux dépens d'huiles lourdes, par suite d'une décomposition plus profonde.

b. Hypothèse dite de l'émanation. — Suivant cette hypothèse, due à MENDELEJEFF, le pétrole se serait formé par l'action de vapeur d'eau sur des carbures du fer dans des processus volcaniques ; mais l'activité optique du pétrole mentionnée en *e* n'est pas en faveur de cette hypothèse, qui aujourd'hui n'a plus guère de partisans.

c. Hypothèse de Sabatier et Senderens. — D'après SABATIER et SENDERENS, il se serait produit à l'intérieur de la terre de l'hydrogène et de l'acétylène ou des homologues de l'acétylène par l'action de l'eau sur des métaux alcalins ou alcalino-terreux et lors de leur con-

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XXI, 1816 ; XXII, 592 ; XXVI, 1440 ; XXX, 2358.

² *Chem. Revue*, XII, 1 (1905).

tact avec des métaux incandescents, comme le nickel, le cobalt ou le fer ; il se serait formé suivant les proportions relatives de chacun des éléments et suivant le degré de la température, soit exclusivement des paraffines, soit un mélange de celles-ci avec des hydrocarbures cycliques. Cette dernière hypothèse s'appuie il est vrai sur des expériences synthétiques, mais au point de vue géologique elle manque d'une base suffisante.

d. Hypothèse de Kracmer et Spilker. — Suivant cette hypothèse ¹, les algues et les diatomées, les radiolaires, etc., qui se trouvent en grandes masses dans les marais tourbeux et renferment toutes de grandes quantités de cire, ont fourni dans leurs restes de décomposition analogues à la cire la matière première de la formation du pétrole, et absolument comme dans l'expérience d'ENGLER, il se serait produit, aux dépens des restes cireux, des hydrocarbures, en même temps que de l'eau, de l'oxyde de carbone, etc. se seraient dégagés.

e. Activité optique du pétrole. — L.-A. Tschugajeff a fait remarquer il y a quelque temps l'importance du pouvoir rotatoire optique du pétrole au point de vue de la formation de ce dernier ². P.-J. WALDEN a récemment de nouveau attiré l'attention sur l'importance de ce point pour l'explication de l'origine du pétrole ³. Suivant P.-J. WALDEN, l'activité optique de pétrole contredit, abstraction faite d'autres causes mécaniques, sa formation aux dépens de carbures. L'hypothèse d'ENGLER ne sera alors admissible que lorsqu'il aura été démontré que le pétrole synthétique d'ENGLER est aussi optiquement actif.

D'après MARCUSSON ⁴, l'activité du pétrole doit peut-être être attribuée à des produits de décomposition de la cholestérine, qui se trouve dans toutes les graisses, comme on en rencontre, par exemple, dans les oléines de distillation. L'activité devrait, d'après cela, atteindre son maximum dans la fraction huile de graissage du pétrole, ce qui concorde avec l'observation de RAKESIN ⁵ ; ce dernier a,

¹ *Ber. de deutsch. chem. Ges.*, XXXII, 2910 (1899) ; XXXV, 1212 (1902).

² *Chem. Zeitung*, XXVIII, 303.

³ *Sitz. der Russ. Phys. Chem. Soc.*, avril 1904, et *Chem. Zeit.*, XXXVIII, 574.

⁴ *Chem. Revue*, XII, 1 (1899).

⁵ *Chem. Zeit.*, XXVIII, 303 (1904).

en effet, remarqué que le pouvoir rotatoire augmente à mesure que s'accroît le poids spécifique du distillatum fourni par le pétrole.

IV. Nomenclature des dérivés du pétrole russe

La nomenclature suivante a été dressée récemment par le Gouvernement russe, après entente avec la Société impériale technique de Bakou ; nous la donnons avant les chapitres suivants parce que, bien qu'elle ne soit valable que pour les produits du pétrole russe et qu'en certains points elle ait été adaptée aux besoins du commerce de ce pays, elle fournit cependant de précieuses indications pour maints autres cas.

DÉRIVÉS LÉGERS

1. *Pétrole brut*, lorsque le point d'inflammabilité ne dépasse pas 70°. Si le point d'inflammabilité est à un degré plus élevé, il doit être classé dans la catégorie 20 (huiles pour chauffage) ¹.

2. *Ether de pétrole et rigolène*, poids spécifique au-dessous de 0,700 ; distillant jusqu'à 80°.

3. *Benzine légère*, poids spécifique 0,700—0,717 ; contient jusqu'à 5 p. 100 de substances distillant à une température supérieure à 100°.

4. *Benzine lourde*, poids spécifique 0,717—0,730, distille à une température allant jusqu'à 100°, contient moins (?) de 5 p. 100 de substances distillant au-dessus de 100°.

5. *Ligroïne*, poids spécifique de 0,730 à 0,750.

6. *Huile à dégraisser*, poids spécifique de 0,750 à 0,770.

HUILES LAMPANTES

7. *Météor*, poids spécifique de 0,806 à 0,810 ; point d'inflammabilité 28° et au-dessus (appareil d'ABEL-PENSKY) ; couleur 1—2.

8. *Testefas*, poids spécifique de 0,820 à 0,823 ; point d'inflammabilité 38° et au-dessus ; couleur 1—2.

¹ En Allemagne, une huile brute ayant, comme l'huile brute de Wietze, par exemple, un point d'inflammabilité supérieur à 70°, ne serait maintenant jamais employée comme huile de chauffage, parce que, en comparaison des combustibles solides qui y sont usités, elle a beaucoup trop de valeur ; elle ne serait donc pas classée dans la catégorie 20 (huiles de chauffage), mais dans la catégorie 1.

9. *Kérosine*, poids spécifique de 0,815 à 0,826 ; point d'inflammabilité 28° et au-dessus ; couleur 2,5.

10. *Astraline*, poids spécifique 0,825 à 0,835 ; point d'inflammabilité 40—45° ; couleur 2,5.

11. *Pyronaphte*, poids spécifique 0,855—0,865 ; point d'inflammabilité jusqu'à 98° et au-dessus ; coloré.

12. *Huile à gaz*, poids spécifique 0,865—0,885 ; point d'inflammabilité 98°.

13. *Huile solaire*, claire, poids spécifique 0,885—0,891 ; point d'inflammabilité 138° (PENSKY-MARTENS).

HUILES DE GRAISSAGE

14. *Huile à vaseline*, poids spécifique 0,885—895 ; point d'inflammabilité 130°.

15. *Huile de graissage pour broches*, poids spécifique 0,895—0,900 ; point d'inflammabilité 150—185° ; viscosité à + 50°, de 2,4 à 2,9.

16. *Huile de graissage pour machines*, poids spécifique 0,905—0,920 ; point d'inflammabilité de 185 à 215° ; viscosité de 6 à 7,5 à 50° ; point de solidification à - 10°.

17. *Huile de graissage pour cylindres*, poids spécifique 0,911—0,920 ; point d'inflammabilité 210—245° ; viscosité 12,5 à 50° ; point de solidification à 5°.

18. *Viscosine (valvoline)*, poids spécifique de 0,925 à 0,935 ; point d'inflammabilité de 290 à 310° ; viscosité à 100° = 5.

Masout pour la fabrication d'huile, poids spécifique 0,908—0,916 ; point d'inflammabilité 160° et au-dessus ; viscosité à 50° de 6 à 10.

HUILES DE CHAUFFAGE

Masout, résidu de la distillation du pétrole brut ; poids spécifique de 0,895 à 0,935 et au-dessus ; point d'inflammabilité 270° et au-dessus.

V. Poids spécifique et coefficient de dilatation

Le *poids spécifique* oscille pour les pétroles bruts entre 0,816 (Pensylvanie) et 0,955 (Wietze) ; le poids spécifique de l'huile de Bakou = 0,882, celui de l'huile de l'Ohio = 0,887 et celui de l'huile

de la Galicie orientale = 0,870. C. ENGLER a trouvé une huile brute avec un poids spécifique presque égal à 1,0.

Le *coefficient de dilatation* α s'élève pour l'huile de Pensylvanie à 0,000 840, pour l'huile russe à 0,000 817, pour l'huile de Wietze à 0,000 647; il diminue donc à mesure que le poids spécifique augmente.

Pétrole :	Poids spécifique	$\alpha \times 100\,000$
Du Canada	0,828	843
De Schwabweiler	0,829	843
»	0,861	858
De la Galicie occidentale	0,885	775
De la Valachie	0,901	748

La détermination du poids spécifique et du coefficient de dilatation des huiles brutes est effectué d'après les procédés qui sont décrits plus loin (p. 113 et 120).

VI. Détermination de la teneur en eau

a. On arrive le plus sûrement au but en procédant de la manière suivante : On distille une quantité pesée ou mesurée (100—200 centimètres cubes au moins) d'huile brute, en se servant comme récipient d'un cylindre gradué, rétréci à sa partie inférieure (fig. 1), en prolongeant la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'eau; on peut distiller l'huile seule ou mieux encore, d'après MARCUSSON, en y ajoutant un égal volume de xylène et des petits morceaux de pierre ponce et chauffant au bain d'huile. Après avoir fait tomber, par un léger choc, les gouttes d'eau adhérentes à la paroi supérieure du cylindre, on peut lire directement la quantité de l'eau condensée dans le récipient, en chauffant un peu ce dernier et le plaçant dans de l'eau chaude, ce qui permet à l'eau qui a distillé de se rassembler dans la partie inférieure du cylindre.

b. Dans les huiles brutes lourdes, exemptes de benzine et pauvres en pétrole, par exemple, dans celle de Wietze, la teneur en eau peut aussi être déterminée par la perte de poids qu'un échantillon pesé d'huile non déshydratée et un autre échantillon également pesé

de l'huile déshydratée par agitation avec du chlorure de calcium et filtration subséquente éprouvent lorsqu'on les chauffe au bain-marie, jusqu'à disparition de l'écume; la teneur en eau doit être calculée pour 100 grammes de substance. Les huiles brutes ne peuvent pas, comme les huiles de graissage, être pesées directement dans les capsules de verre, où elles doivent être chauffées en vue de la détermination des pertes de poids. Afin d'éviter des pertes par évaporation lors de la pesée, il vaut mieux prélever les échantillons dans des vases à pesées clos, dans le col desquels sont adaptées par rodage de petites pipettes (fig. 2). Une huile brute contenant beaucoup d'eau doit être étendue avec des quantités pesées d'huile de graissage anhydre ou mieux encore être essayée d'après le procédé *a*.

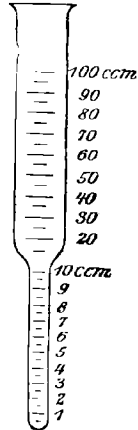


Fig. 1. — Réceptif gradué pour le dosage de l'eau des huiles brutes.

VII. Détermination des impuretés mécaniques

On dissout dans 100–500 centimètres cubes de benzine 5–10 grammes de l'huile bien agitée. On laisse reposer la solution jusqu'au lendemain et après avoir décanté l'eau qui peut être présente, on filtre sur un filtre pesé, puis on détermine la quantité des impuretés mécaniques restées sur le filtre lavé et desséché à 105°. Les particules de brai ou d'asphalte en suspension dans l'huile sont de cette façon déterminées avec les autres matières solides; relativement à leur dosage, voy. p. 23.

VII. Détermination du rendement en benzine, en pétrole d'éclairage, en huile de graissage, etc.

a. Pour la conduite de la fabrication. — Les dispositifs de distillation pour laboratoires sont établis différemment, suivant les besoins de chaque fabrique, la nature de la matière première, le mode de distillation employé en grand (distillation sous pression ou distillation à la vapeur d'eau); il faut aussi considérer que l'on peut retirer de la même huile brute des quantités très différentes de benzine, de pétrole, etc., suivant le mode de la distillation, la hauteur des déphlegmateurs, etc. Le mieux pour les expériences de laboratoire est de distiller 0,3–2,0 kilogrammes d'huile dans des cornues en verre

ou en métal, d'abord avec un réfrigérant à eau et plus tard le refroidissement étant produit par l'air, de mesurer ou de peser les produits de la distillation recueillis à des intervalles dé-

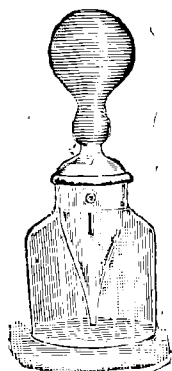


Fig. 2. — Vase à pesées avec pipette.

terminés (jusqu'à 150° benzine, jusqu'à 200° huile d'éclairage, etc.) et d'examiner leurs propriétés (voy. p. 32 et suiv.). Les fractions huile de graissage bouillant au-dessus de 300° sont aussi, lors de la distillation d'épreuve, comme dans le cours de la fabrication, redistillées avec de la vapeur d'eau surchauffée, et, si c'est nécessaire, par exemple, pour les huiles allemandes lourdes, avec emploi simultané d'un vide de 300—400 millimètres. Si on distillait ces huiles avec chauffage direct, elles éprouveraient une décomposition profonde en donnant naissance à des huiles très fluides ayant une odeur désagréable.

Lors de la distillation à la vapeur d'eau, il est convenable d'avoir recours au séparateur avec refroidissement par l'air, qui est aussi fréquemment employé en grand, et dans lequel les vapeurs d'huile, dès leur sortie du vase distillatoire, sont décomposées sous l'influence du refroidissement par l'air en différentes fractions, en huiles de graissage légères et huiles de graissage lourdes.

Un dispositif d'appareil, établi par l'auteur d'après les principes connus, pour effectuer dans le laboratoire une distillation d'huile brute et d'huile de graissage avec la vapeur d'eau et le vide est représenté par la figure 3.

Le pétrole brut, s'il contient beaucoup d'eau, est d'abord déshydraté par un long chauffage au bain-marie (éventuellement après addition de chlorure de calcium pulvérisé) et une filtration subséquente. 1—2 kilogrammes de l'huile déshydratés sont introduits dans la cornue distillatoire *a*, munie d'une colonne *b* et reliée au réfrigérant à eau *c*, au-dessous duquel se trouve le récipient *i*; la distillation est continuée jusqu'à ce que la température des vapeurs s'élève à environ 280°. La colonne est remplie dans toute sa longueur de grilles métalliques reposant sur des anneaux. Le distillatum bouillant jusqu'à 150° est recueilli à part sous le nom de *benzine* et celui qui bout jusqu'à 280° est recueilli sous le nom de pétrole. La colonne et sa communication avec le réfrigérant à eau *c* sont alors

enlevées, et on place le chapiteau plus bas, lequel est relié avec le séparateur *d* et le réfrigérant à eau. La vapeur d'eau provenant d'un générateur de LANDOLT ou empruntée à une autre source est préalablement surchauffée dans le serpentin en cuivre *e* entouré d'une enveloppe en tôle, et cela jusqu'à ce qu'elle sorte exempte d'eau par l'ajutage *g* conduisant au dehors, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle s'échappe presque invisible. On tourne ensuite le robinet *h* avec précaution, de façon que la vapeur pénètre peu à peu dans la chaudière distillatoire en cuivre par le tube de même métal, établissant la communication entre celle-ci et le surchauffeur. Le tube adducteur de la

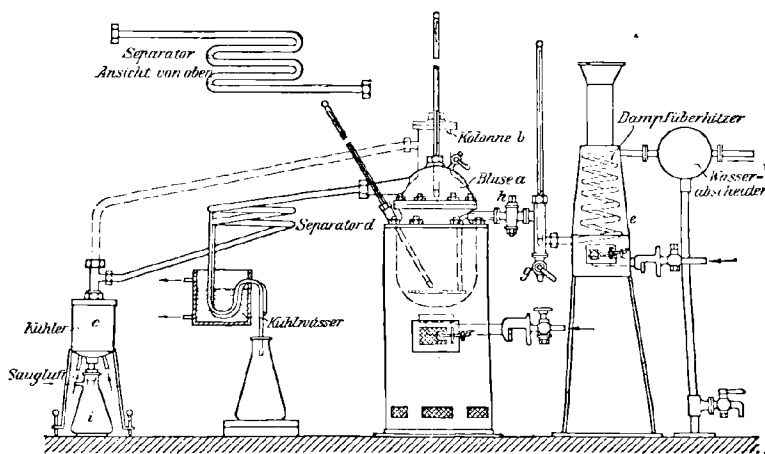


Fig. 3. — Appareil distillatoire de Holde.

Separator Ansicht von oben : séparateur, vue supérieure ; Kühler : réfrigérant ; Saugluft : tube d'aspiration de l'air ; Kühlwasser : eau de réfrigération ; Kolonne : colonne ; Blase : chaudière ; Separator : séparateur ; Dampfüberhitzer : surchauffeur de vapeur ; Wasserabscheider : séparateur d'eau.

vapeur doit descendre presque sur le fond de la chaudière. Les vapeurs aqueuses chargées d'huile traversent le séparateur *d*. La vapeur est chauffée peu à peu de 150 à 250°, et vers la fin de la distillation, avec les huiles pour cylindres, elle est surchauffée encore plus haut.

Dans le séparateur il se condense d'abord les huiles les plus lourdes, viennent ensuite des huiles plus légères, etc. Les huiles les plus volatiles, généralement fortement odorantes par suite d'une décomposition, ne sont condensées que par le réfrigérant à eau *e* et alors elles sont recueillies dans le récipient *i*, séparément des huiles de graissage de plus de valeur.

Si l'on veut travailler simultanément avec la vapeur d'eau et le vide, on adapte au récipient *i* une trompe à eau, tandis qu'une dérivation de la conduite d'aspiration va vers les récipients du séparateur, disposés pour servir alternativement (fig. 4).

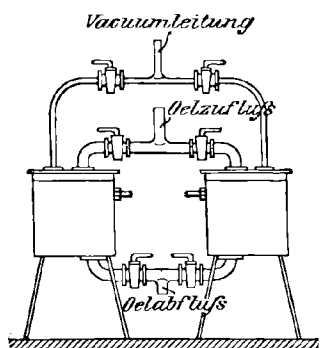


Fig. 4. — Récipients du séparateur.

Vacuumleitung : tube pour l'aspiration de l'air ; Oelzufluss : afflux de l'huile ; Oelabfluss : sortie de l'huile.

En entretenant un vif courant de vapeur d'eau, les vapeurs d'huile sont soustraites aussi rapidement que possible à l'action décomposante des parois chaudes de la chaudière. Celle-ci, le surchauffeur, etc. sont enveloppés d'amiante, de façon à éviter autant que possible des pertes de chaleur par conduction et rayonnement.

Les vases collecteurs qui se trouvent sous le séparateur sont changés chaque fois qu'il se produit une modification sensible dans la consistance des huiles.

A la place de l'appareil distillatoire qui vient d'être décrit, on peut aussi employer un dispositif plus simple (fig. 5), avec un simple ballon en cuivre ou en verre comme vase

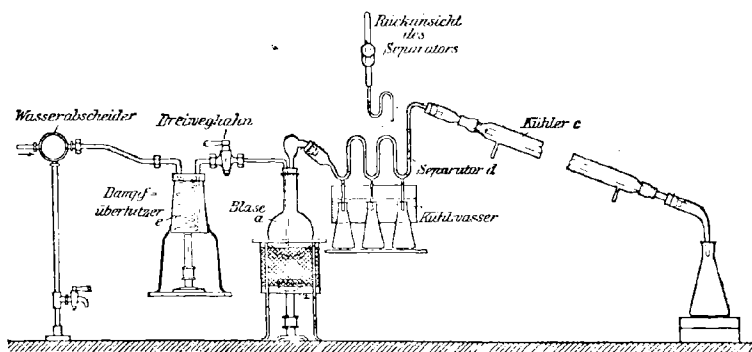


Fig. 5. — Appareil distillatoire d'Engler.

Wasserabscheider : séparateur d'eau ; Dampfüberhitzer : surchauffeur de vapeur ; Dreiweghahn : robinet à trois voies ; Blase : chaudière ; Rückansicht des Separators : vue postérieure du séparateur ; Kühler : réfrigérant ; Separator : séparateur ; Kühlwasser : eau de réfrigération.

distillatoire, des séparateurs en cuivre ou en verre en forme de serpentins et trois tubes de décharge, le tout établi d'après les indica-

tions d'ENGLER¹ ; mais un pareil dispositif ne convient pas pour le travail avec vide.

Les points de réunion, au moyen de bouchons en liège, des différentes parties de l'appareil, sont rendus hermétiques, avec de la farine de graine de lin délayée avec de l'eau.

Les fractions offrant extérieurement de l'analogie et ayant à peu près le même poids spécifique sont réunies, pesées et raffinées avec 1 — 8 p. 100 d'acide sulfurique concentré, suivant la viscosité et la couleur de l'huile, afin d'éliminer les combinaisons non saturées, à odeur désagréable, ainsi que pour éclaircir la couleur.

Lors du lavage subséquent avec des lessives alcooliques et de l'eau des huiles minérales raffinées avec l'acide sulfurique, il se produit des émulsions créant des difficultés, qui, au laboratoire, où les huiles sont lavées dans l'entonnoir à séparation, sont difficiles à surmonter. Avec les huiles lourdes, les lavages doivent avoir lieu à chaud et en agitant vigoureusement, afin que l'huile se sépare aussi complètement que possible d'avec le liquide laveur. Ces opérations peuvent être effectuées

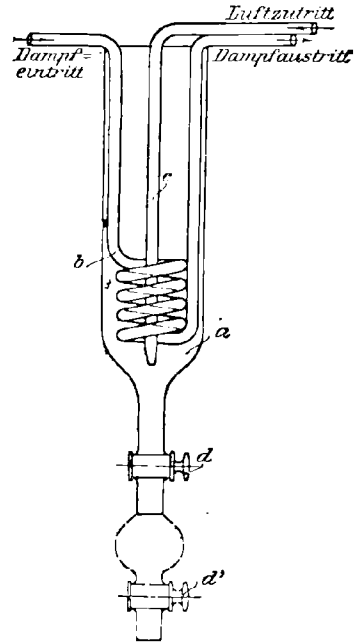


Fig. 6. — Appareil pour le lavage des huiles.

Dampfeintritt : entrée de la vapeur ; Luftzutritt : entrée de l'air ; Dampfaustritt : sortie de la vapeur.

commodément dans l'appareil représenté par la figure 6. Cet appareil se compose du vase laveur *a*, qui est muni du robinet de décharge *d*², du serpentín de vapeur *b* en aluminium ou en verre bien recuit, et du tube en verre *c*, par lequel de l'air est refoulé au

¹ Die deutsch. Erdöle, in Verhandl. des Vereins für Gewerbeleiß, 1887, p. 603. (Cette source sera indiquée dans la suite par la simple désignation de Gewerbeleiß).

² Le deuxième robinet de verre *d'* peut servir à séparer du reste du liquide de lavage les petites quantités d'huile passées lors de la vidange par le robinet supérieur.

moyen d'une trompe, afin de produire dans la masse liquide une vive agitation. Si cela est nécessaire, lorsqu'on veut aussi raffiner avec de l'acide dans l'appareil, un robinet de vidange est également adapté latéralement à la partie inférieure, afin de séparer l'huile d'avec les résines acides. Le vase peut être muni d'un couvercle, bien que, avec la forme ouverte de l'appareil, si le remplissage ne monte pas trop haut, on n'ait pas à craindre de projections. La dessiccation des huiles lavées peut, comme dans la pratique, avoir lieu au moyen d'une injection d'air dans l'huile fortement chauffée.

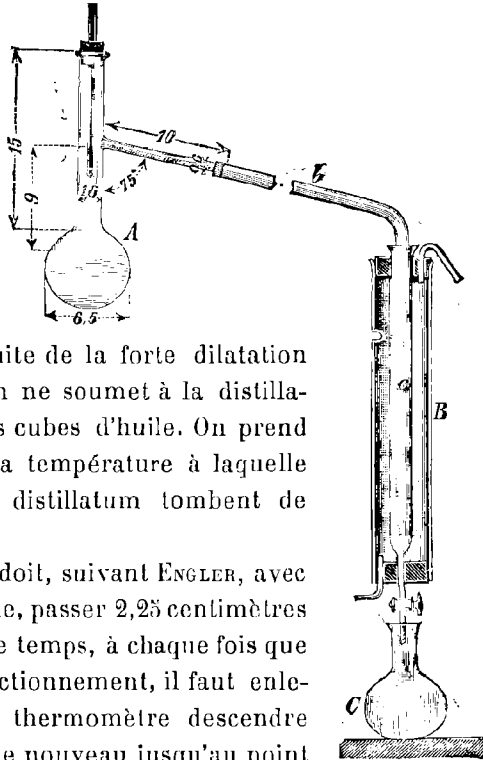
Après le raffinage, on essaie les huiles au point de vue de leur viscosité, de leur point d'inflammabilité, de leur point de solidification et leur teneur en paraffine (p. 25).

b. Distillation d'essai pour la douane et le commerce. — Comme les différents appareils de distillation usités dans les laboratoires ¹ peuvent avec le même pétrole brut donner relativement au rendement des nombres tout à fait différents, il a été prescrit pour le contrôle du commerce de l'huile brute et surtout au point de vue des droits de douane, des appareils construits d'une façon uniforme, qui peuvent aussi être employés pour la distillation fractionnée de la benzine brute, du pétrole d'éclairage, etc.

1. *L'ancien appareil* d'ENGLER, encore maintenant employé pour les essais commerciaux, est représenté par la figure 7. Le tube *b* est en cuivre, et il sert pour le refroidissement des produits lourds ; pour les produits légers, distillant au-dessous de 200°, il vaut mieux employer un réfrigérant en verre de LIEBIG. La burette *C*, refroidie avec de l'eau, sert pour recueillir les produits de distillation. A la place de la burette, on peut aussi employer six tubes à essais gradués de 0,20 en 0,20 centimètres cubes et d'une contenance de 25 centimètres cubes ; ces tubes sont placés sur un support, dans un vase contenant de l'eau à la température de l'appartement, et l'on y fait couler alternativement les produits de distillation (voy. p. 174, fig. 86). Les échantillons d'huile à distiller doivent, par traitement au moyen de chlorure de calcium, être dépouillés d'une quantité d'eau suffisante pour que le reste ne puisse pas donner lieu à de vifs soubresauts dans la masse chauffée.

¹ Voy. aussi, SINGER, *Chem. Revue*, III, 93 (1896).

Suivant ENGLER, on introduit 100 centimètres cubes de l'huile dans le ballon A. Toutefois, cette quantité ne doit être employée que pour le pétrole et les huiles brutes, avec lesquels il distille exactement dans le même temps une quantité d'huile telle que la dilatation des huiles lourdes ne soit pas une cause de perturbation. Avec les huiles à point d'ébullition élevé, par exemple, les résidus dits astatki et les huiles de graissage, le ballon doit contenir au moins 140 centimètres cubes, parce que, autrement, l'huile entrée en ébullition



déborde facilement, par suite de la forte dilatation qu'elle éprouve, ou bien on ne soumet à la distillation que 80—90 centimètres cubes d'huile. On prend comme point d'ébullition, la température à laquelle les premières gouttes du distillatum tombent de l'extrémité du réfrigérant.

Pendant la distillation, il doit, suivant ENGLER, avec les huiles brutes et le pétrole, passer 2,25 centimètres cubes par minute; en même temps, à chaque fois que l'on atteint un point de fractionnement, il faut enlever le brûleur, laisser le thermomètre descendre d'au moins 20° et chauffer de nouveau jusqu'au point de fractionnement, tant qu'il passe encore des quantités appréciables de distillatum (6 gouttes). Cependant, la première condition, tout en observant celle qui a été indiquée en dernier lieu, ne peut pas être réalisée dans toutes les phases de la distillation; vers la fin de celle-ci, on marchera donc plus lentement. Avec les huiles brutes et le pétrole, on sépare les fractions suivantes :

Jusqu'à 150°	(benzines);
De 150° à 300°	(fraction d'huile d'éclairage);
Au-dessus de 300°	(huiles de graissage).

(Voy. p. 64, la distillation usitée pour les huiles de goudron.)

Maintes fabriques, par exemple, celles qui traitent du pétrole provenant de la Galicie, prennent comme limites de la fraction pétrole 150—275°, parce que la fraction est ainsi mieux caractérisée. On doit donc, lors de l'appréciation des rendements de l'échantillon soumis à la distillation, considérer aussi la provenance.

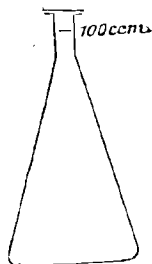


Fig. 8. — Ballon mesureur.

2. *L'appareil actuellement prescrit officiellement pour les essais au point de vue des droits de douane est représenté par les figures 8 à 10*¹.

Toutes les parties de l'appareil, à l'exception du ballon mesureur et de la burette, sont en métal, et leurs dimensions sont exactement fixées.

Dans le ballon A, on distille 100 centimètres cubes d'huile (benzine brute, pétrole brut, etc.), à l'aide d'un brûleur réglable, en modérant

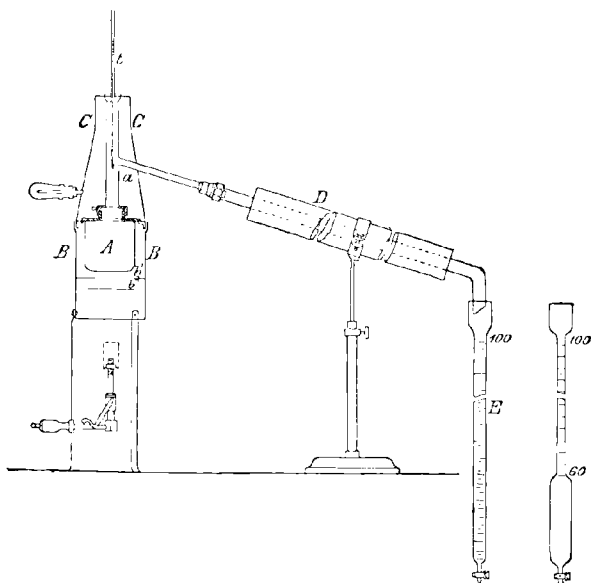


Fig. 9 et 10. — Appareil distillatoire pour l'essai du pétrole au point de vue des droits de douane.

la température au moyen de plaques ou de toiles métalliques glissées entre le ballon et la flamme. La distillation est conduite de façon

¹ Voyez notamment *Zentralblatt für das deutsche Reich*, 1898, p. 279, et *Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt (Abteilung 6 für Ölprüfung, 1899, Heft, I.* (Cette dernière source sera indiquée dans la suite par la simple désignation de *Mitteilungen.*)

que la température jusqu'à 150° monte par minute, à partir de 120°, de 4° environ et de 150—320° de 8—10° dans le même temps. A 320°, mesurés dans la vapeur (le zéro du thermomètre coïncide exactement avec la surface supérieure du bouchon), la distillation est interrompue. Les produits de la distillation sont refroidis en D et les huiles recueillies dans la burette E. Les fractions bouillant jusqu'à 150° sont considérées comme benzine.

Lors de l'essai d'huile de graissage, on ne distille que jusqu'à 300°. On déclare alors les huiles comme huiles de graissage lorsqu'il ne passe rien jusqu'à 300° ou qu'avec un poids spécifique d'une huile de $> 0,830$, il passe jusqu'à 300° moins de 70 p. 100 en volume, autrement l'huile est déclarée comme pétrole d'éclairage.

Le pétrole brut avec les propriétés de l'huile de graissage désignées plus haut est frappé d'un droit de 10 marks (réduit plus tard à 6 marks), d'après le n° 29, b, du tarif douanier, lorsqu'il s'enflamme au-dessus de 50° (ABEL) et qu'il a un poids spécifique supérieur à 0,885 à 15°, ou lorsque à la distillation fractionnée il passe moins de 40 volumes p. 100 de 150 à 320°.

D'après les remarques 2 et 3 du n° 29 du tarif douanier, sont qualifiées de benzine, de ligroïne et d'éther de pétrole et exemptes des droits de douane les huiles minérales qui contiennent moins de 90 p. 100 de fraction bouillant au-dessous de 150°.

L'appareil fournit des nombres tout à fait comparables, mais qui naturellement diffèrent beaucoup des nombres obtenus en 1 avec la même sorte d'huile.

[L'appareil de REGNAULT, modifié par DE LUYNES, est employé en

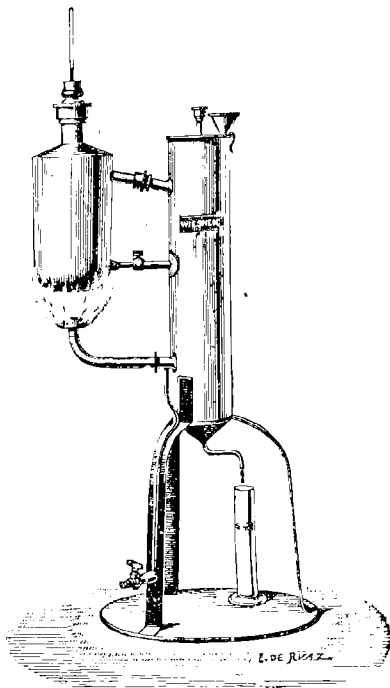


Fig. 11. — Appareil distillatoire de Regnault-De Luynes.

France dans les laboratoires des douanes. Il se compose (fig. 11) d'un réfrigérant vertical supporté par trois pieds métalliques, fixés à un plateau circulaire, destiné à donner la stabilité nécessaire à l'ensemble. Le réfrigérant est formé de deux tubes concentriques, laissant entre eux un espace annulaire, dans lequel on verse de l'eau froide, à l'aide d'un petit entonnoir, dont l'ouverture est placée au-dessus du manchon. Le tube intérieur est fermé par en haut, au moyen d'un bouchon à vis, qui peut être enlevé facilement. La cornue, reliée au réfrigérant par un raccord à vis, est en cuivre rouge brasé par chauffage à haute température. Un petit bras réglable par une vis de pression permet de soutenir la cornue. Au-dessous de l'extrémité inférieure du réfrigérant, terminée par un petit tube recourbé, on place les éprouvettes destinées à recevoir les produits de la distillation. La cornue est chauffée au moyen d'un brûleur de BUNSEN.]

IX. Inflammabilité.

Les pétroles bruts sont, suivant leur provenance, inflammables à des températures différentes, le plus souvent près de 0°. Certaines huiles riches en benzine, par exemple, l'huile brut de Java, l'huile américaine, etc., s'enflamment à une température beaucoup plus basse; les huiles exemptes de benzine, par exemple, les huiles lourdes du Hanovre, ne s'enflamment qu'entre 70 et 80°. On détermine le point d'inflammabilité à l'aide de l'appareil d'ABEL ou celui de PENSKY (p. 52 et 132). Pour la détermination du point d'inflammation (limite 50°), lorsqu'il s'agit des droits de douane, on doit se baser sur les instructions complémentaires données dans le journal *Zentralblatt für das Deutsche Reich*, année 1898, p. 281 et 282 (voy. aussi VEITH, *Das Erdöl*, p. 45).

X. Teneur en asphalte.

Dans les huiles brutes des différents pays, il se trouve des quantités variables d'asphalte; les huiles russes et américaines sont pauvres en asphalte; les huiles brutes d'Alsace et de Hanovre, de couleur foncée, sont riches en asphalte. On distingue des asphaltes

durs, à point de fusion élevé, précipitables par la benzine et les asphaltes, fondant au-dessous de 100°, insolubles dans un mélange d'alcool et d'éther. Les deux sortes sont des combinaisons hydrocarbonées renfermant surtout de l'oxygène, dans quelques cas aussi du soufre. Plus est bas leur point de fusion, plus leur teneur en oxygène est faible, et plus ils se rapprochent dans leur composition des fractions liquides des huiles brutes contenant de l'oxygène. Des asphaltes préparés avec un résidu foncé, analogue à une huile de graissage provenant de la distillation d'un pétrole russe, offraient la composition suivante :

TABLEAU I

Matière	% p. 100	H p. 100	Cendres p. 100 (peroxyde de fer brun-rouge)	Somme des valeurs moyennes du carbone et de l'hydrogène	Somme totale du carbone de l'hydrogène et de la cendre
Asphalte insoluble dans la benzine .	84,44	10,74	1,35	95,18	96,53
Asphalte soluble dans la benzine, précipitable par l'alcool éthéré.	Précipité par l'alcool éthéré (3 : 4)	84,19	12,06	—	—
	Précipité par l'alcool éthéré (4 : 3)	85,73	12,29	0,33	98,02
Huile primitive (filtrée chaude avec du chlorure de calcium).	86,23	12,70	0	98,93	98,9
Huile dérésinée avec de l'alcool éthéré.	Alcool éthéré (3 : 4)	86,13	12,72	0	98,82
	Alcool éthéré (4 : 3)	86,54	12,66	0	99,20

C. ENGLER¹ considère les asphaltes, de même que les autres produits résinoïdes contenus dans les pétroles, comme des produits de l'action oxydante de l'air, mais sur la nature desquels il règne encore une obscurité complète. Suivant ZALOZIECKI, ainsi que selon

¹ *Gewerbezeitung*, 1887.

KRÄMER et BÖTTCHER, les asphaltés se sont formés par polymérisation et oxydation des éléments terpéniques du pétrole brut.

La formation réelle des substances asphaltiques de couleur foncée, insolubles dans la benzine, solubles dans le benzène, qui a lieu lorsqu'on fait agir d'une façon convenable sur des huiles minérales de couleur claire l'oxygène de l'air (par exemple, sous forme d'air comprimé à 90—100 atmosphères), parle en faveur de l'opinion d'ENGLER.

Les substances asphaltiques, précipitées en quantités allant jusqu'à 15 p. 100 au moyen d'un mélange d'éther et d'alcool (3 : 4) des huiles brutes de Wietze et de Hånigsen, contiennent beaucoup de soufre et, d'après KAYSER¹, beaucoup d'asphaltés, même ceux de Pechelbroon, sont des combinaisons sulfurées. Dans un asphalte qui avait été séparé au moyen de benzine de pétrole d'une huile de graissage pour wagons de couleur foncée (probablement de provenance allemande), il se trouvait 2 p. 100 de soufre.

Pour déterminer la teneur en asphalte, on peut se servir des méthodes suivantes imaginées par l'auteur. Il faut toutefois considérer que les quantités de substance asphaltique dure, précipitée par la benzine, ou de substance asphaltique molle, précipitée par l'alcool en solutions étherées ne représentent pas des valeurs comparatives absolues, mais seulement relatives. On choisira pour précipiter les substances asphaltiques une benzine à point d'ébullition aussi bas que possible, parce que la solubilité de ces substances est d'autant plus faible que la benzine a un point d'ébullition plus bas.

a. Recherche qualitative. — Dans un tube à essais, on agite environ 0,5 centimètre cube d'huile avec de la benzine de pétrole bouillant jusqu'à 50°, après quoi on abandonne les solutions au repos. En présence d'asphalte (c'est-à-dire avec presque toutes les huiles de couleur foncée), on voit apparaître, soit immédiatement après l'agitation, soit après un repos prolongé (pouvant aller jusqu'à un jour), des flocons foncés, qui après filtration offrent sur le filtre l'aspect de l'asphalte et forment des masses non fusibles, au bain-marie, qui fraîchement précipitées sont caractérisées comme l'asphalte par leur insolubilité dans le benzène.

¹ *Untersuchung über die natürlichen Asphalté*, 1879.

Si l'on dissout environ 0,5 centimètre cube d'huile dans 5 centimètres cubes d'éther éthylique et si l'on ajoute 7 centimètres cubes d'alcool, les substances asphaltiques dures, insolubles dans la benzine, se précipitent avec les substances asphaltiques molles sous forme d'un précipité floconneux, soluble dans le benzène, et qui en général s'agglomère en masses visqueuses, se déposant sur les parois du vase.

b. Détermination quantitative. — 1. *Asphalte dur insoluble dans le benzène.* — Dans un flacon d'un litre en verre incolore, on agite avec soin 2—5 grammes d'huile avec environ 300—500 centimètres cubes de benzine. Avec les huiles pauvres en asphalte, il faut prendre 5—20 centimètres cubes d'huile et proportionnellement plus de benzine. (Lors du dosage de l'asphalte dans les conditions prescrites par les chemins de fer, il faut employer par centimètre cube d'huile, 40 centimètres cubes de benzine à 0,70 de densité.) Après un repos d'un jour au moins, la majeure partie de la solution est décantée sur un petit filtre à plis. La majeure partie du précipité est ensuite rassemblée sur le filtre et avec de la benzine pure, ayant servi à laver le flacon, on lave le précipité jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus de résidu d'évaporation huileux. L'asphalte est ensuite dissous sur le filtre avec du benzène chaud ; la solution, déversée sans perte dans un ballon, est dépouillée par distillation de la majeure partie du benzène et écoulée, en lavant le ballon, dans une capsule tarée, qui, après évaporation du reste de benzène et dessiccation à environ 100°, est pesée. En procédant ainsi on est sûr de ne peser que des substances asphaltiques, complètement exemptes d'impuretés étrangères, précipitées des huiles par la benzine de pétrole. (On peut naturellement déterminer ces dernières séparément en employant un filtre pesé.)

L'asphalte, après le lavage avec la benzine, doit être dissous aussi rapidement que possible sur le filtre avec du benzène, parce que les précipités, abandonnés longtemps à eux-mêmes, deviennent dans quelques cas beaucoup plus difficilement solubles dans le benzène.

Les dosages effectués comme il vient d'être dit concordent dans presque tous les cas à 0,1 p. 100 près. L'influence des limites d'ébullition de la benzine mentionnée précédemment se fait nettement sentir lors des dosages ; par exemple, des benzines bouillant jus-

qu'à 50°, qu'on s'était procurées dans la fabrique et que dans le laboratoire on avait séparées par distillation de benzine contenant de l'huile, donnèrent, lors du dosage de l'asphalte, par suite de la condensation inégale pendant la distillation des parties bouillant le plus facilement, des résultats complètement différents. Une huile d'Alsace, avec de la benzine, qui bouillait entre 60 et 80°, donna un précipité d'asphalte de 2,1 p. 100, avec une benzine bouillant jusqu'à 50°, le précipité fut de 3,5 p. 100 et enfin avec une benzine bouillant jusqu'à 41°, le précipité s'éleva à 3,7 p. 100. Pour des expériences comparatives, il faut donc employer toujours la même benzine. Si l'on veut déterminer la teneur en asphalte en suspension, l'asphalte doit être dosé d'après la méthode précédente, aussi bien dans l'huile primitive que dans l'huile filtrée à la température de l'appartement. La différence entre les deux déterminations donne la teneur en asphalte suspendu.

Les quantités d'asphalte trouvées dans les différentes huiles brutes concordent à peu près avec les observations qu'ENGLER¹ a faites, lors de la détermination du résidu de coke laissé par des huiles minérales de différentes provenances.

2. *Substances asphaltiques molles, insolubles dans l'alcool éthéré* (1:2). — Environ 5 grammes d'huile sont dissous à 15° dans 25 volumes d'éther éthylique; à cette dissolution, on ajoute lentement goutte à goutte à l'aide d'une burette et en agitant sans interruption 12,5 volumes d'alcool à 96 p. 100 en poids. Après un repos de cinq heures, à 15°, on filtre sur un filtre à plis, on lave avec de l'alcool éthéré (1 : 2) jusqu'à ce qu'il ne passe plus dans le filtratum des substances huileuses, et tout au plus des traces d'éléments goudronneux. L'asphalte lavé, qui peut encore contenir de la paraffine (avec les huiles à cylindres analogues à la cire minérale ou à la cérésine), est dissous dans du benzène; on évapore la solution et on traite le résidu plusieurs fois à l'ébullition avec de l'alcool à 90 p. 100, en employant à chaque fois, de ce dernier, 30 centimètres cubes et continuant le traitement jusqu'à ce que les extraits après le refroidissement ne donnent plus de précipité de paraffine. On dessèche le résidu à 103° pendant un quart d'heure et on pèse après

¹ *Gewerbezeitung*, 1887.

refroidissement. (C. ENGLER et L. ALBRECHT ont recommandé l'ébullition avec de l'alcool.)

3. *Asphalte insoluble dans l'alcool amylique.* — D'après DAESCHNER (Brevet allemand n° 12480), l'alcool amylique sert pour éliminer l'asphalte des résidus riches en cette substance. On peut, par exemple, séparer avec l'alcool amylique du résidu de Wietze 18 p. 100 de l'asphalte ; mais ce dernier est beaucoup plus mou que celui qui est précipité d'après 1 et 2. Il est certainement possible d'utiliser aussi cette réaction analytiquement ; mais il ne faut pas oublier la difficulté avec laquelle les huiles pour cylindres se dissolvent dans l'alcool amylique. Le procédé a donc besoin d'une étude plus approfondie, pour qu'il puisse être l'objet d'une application générale aux recherches analytiques.

XI. Teneur en paraffine

La teneur en paraffine doit être déterminée lorsqu'il s'agit de la perception des droits de douane ; on emploie dans ce but la méthode de l'auteur avec les modifications suivantes :

De 100 grammes de pétrole brut, on sépare rapidement par distillation dans une cornue de verre tubulée toutes les fractions passant jusqu'à 200° (thermomètre dans la vapeur). On place un nouveau récipient pesé (sans réfrigérant), on élimine toutes les huiles, sans thermomètre, jusqu'à transformation complète du résidu en coke et en repesant le récipient, on détermine le poids total de l'huile lourde passée à la distillation.

On détermine ensuite dans le distillat contenant les huiles lourdes la teneur en paraffine en procédant comme il va être dit. (Avec la teneur en paraffine du distillat, on calcule celle des 100 grammes de pétrole brut employés pour l'essai. Si l'huile essayée contient plus de 8 p. 100 en poids de paraffine, elle ne peut pas, d'après les règlements douaniers, être imposée comme huile brute, mais comme huile de graissage.)

On dissout à la température de l'appartement 5—10 grammes de la substance dans un mélange de 1 partie d'éther éthylique et 1 partie d'alcool absolu ; lorsqu'on a obtenu une solution claire, on ajoute, en refroidissant continuellement jusqu'à — 2°, du mélange éthéro-

alcoolique, une quantité juste suffisante pour que toutes les particules huileuses soient dissoutes à -20° et qu'on ne voie plus que des flocons de paraffine. Ces derniers sont ensuite séparés de la solution éthéro-alcoolique par filtration avec succion, sur un entonnoir refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant composé de sel et de glace (-21°). La figure 12 représente le dispositif employé pour cette opération. On sépare de la paraffine une huile restée adhérente au moyen d'un lavage avec le mélange éthéro alcoolique refroidi à la

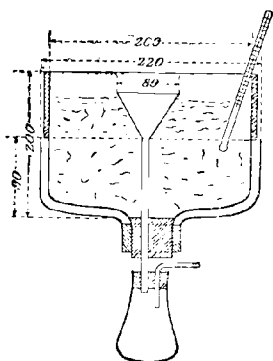


Fig. 12. — Appareil pour la séparation de la paraffine.

température indiquée et ensuite, à l'aide de benzine chaude, on fait tomber la paraffine dans une capsule de verre tarée; cela fait, on volatilise la benzine en chauffant avec précaution sur un bain-marie. Si, après le refroidissement de la capsule, la paraffine se montre de consistance ferme, on la chauffe dans l'étuve pendant un quart d'heure à 40° et, après refroidissement dans l'exsiccateur, on la pèse. Mais s'il s'agit de paraffine molle, fondant au-dessous de 45° , il est convenable, avant de la peser, de la dessécher pendant quelques heures dans l'exsiccateur à vide à 50° environ.

Le lavage de la paraffine précipitée doit être effectué avec le plus grand soin; il doit être poussé jusqu'au point où environ 5 centimètres cubes du filtratum, après évaporation du mélange éthéro-alcoolique, ne donnent plus de résidu ou ne laissent plus de résidu solide à la température de l'appartement.

Si l'on a à essayer des masses paraffineuses solides, on en pèse 0,5—1 gramme, que l'on dissout dans 10—20 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique (voy. p. 234).

Comme la paraffine est légèrement soluble dans le mélange éthéro-alcoolique, on ajoute aux quantités de paraffine trouvées 0,2 p. 100 avec des distillatums complètement liquides, 0,4 p. 100 avec ceux qui, dès la température de 45° , laissent se séparer des masses solides, et 1 p. 100 avec des produits de distillation solides.

Le procédé ne fait connaître la teneur réelle en paraffine du distillatum, en observant les précautions qui viennent d'être indi-

quées, que lorsqu'il s'agit de paraffines dures, convenables pour la préparation des bougies. Les paraffines molles, fondant beaucoup au-dessous de 30° , ne sont pas complètement précipitées, mais restent à -20° , dans des proportions assez grandes, dans la solution éthéro-alcoolique; elles peuvent cependant, par une nouvelle dissolution du filtratum évaporé et redissolution dans un peu d'éther alcoolisé (2 : 1), être en majeure partie précipitées à la température de -20 à -21° . Lors de la distillation de l'huile brute, comme il n'est du reste nécessaire de l'exécuter d'après les indications précédentes que pour des huiles de couleur foncée; il est aussi décomposé une petite quantité de paraffine (avec une teneur en paraffine de 5 p. 100, la quantité décomposée peut être, par exemple, de 0,5 p. 100), qui n'est pas retrouvée dans le distillatum. Cette source d'erreur se fait d'autant plus sentir que la teneur en paraffine de l'huile brute est plus élevée.

XII. Chaleur de vaporisation des fractions du pétrole

La détermination de cette constante est nécessaire lors de l'installation des appareils distillatoires destinés à la fabrication, afin de pouvoir donner aux appareils de chauffage les dispositions convenables et d'être fixé relativement aux dimensions du réfrigérant, ainsi que sur la quantité d'eau de réfrigération, à moins toutefois, comme c'est le cas le plus fréquent, qu'on ne travaille qu'en se basant sur les enseignements fournis par l'expérience.

Pour cette détermination, on se sert de l'appareil imaginé par V. SYNIEWSKI (fig. 13).

Les vapeurs dégagées dans le ballon A arrivent par *a b* dans l'espace *c* et de là elles se rendent, en passant sous la cloche de l'obturateur *z*, dans le calorimètre B, c'est-à-dire dans le serpentín d'argent plongeant dans l'eau du calorimètre, où elles se condensent. Avant que les vapeurs ne pénètrent dans le calorimètre, on ferme ce dernier au moyen de l'obturateur *z*, jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de vapeur en *c*. Les vapeurs condensées s'écoulent par le tube *d*. Dès que *c* n'est plus traversé que par des vapeurs non condensées, on laisse passer celles-ci par *e*, après avoir adapté le réfrigérant *f*, jusqu'à ce qu'une température initiale déterminée soit

atteinte. Maintenant, en ouvrant z , on les laisse arriver dans le serpentín e du calorimètre, où elles sont condensées par 4 160 grammes d'eau. La température de l'eau et celle des vapeurs sont mesurées

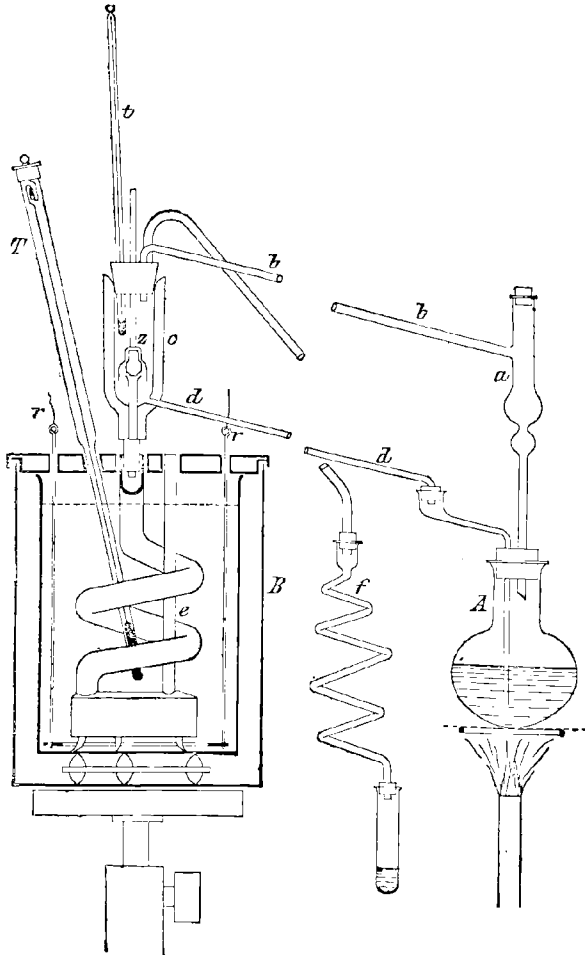


Fig. 13. — Appareil de Syniewski pour la détermination de la chaleur de vaporisation du pétrole.

à l'aide des thermomètres T et t . On laisse arriver les vapeurs de A dans le calorimètre jusqu'à ce qu'en e la température ait monté de 20° , de façon, par conséquent, qu'on essaie les fractions passant à des intervalles de 20° . L'accès dans le calorimètre est ensuite fermé à l'aide de z . On détermine, en pesant le serpentín e , la quantité de

la fraction qui a passé. Au commencement de l'expérience, on ajoute dans le ballon A 40 centimètres cubes de la fraction à essayer ; les fractions qui ont distillé sont, après qu'on les a pesées et qu'on a mesuré la température du calorimètre, mises de côté en vue de la détermination du poids spécifique.

XIII. Distinction des pétroles américains et des pétroles russes

[Suivant RICHE et HALPHEN, les pétroles russes ont un poids spécifique et un indice de réfraction plus élevé que les pétroles américains. A poids spécifique égal, les produits fournis par les pétroles russes ont souvent un point d'ébullition plus bas que celui des produits correspondants préparés avec des pétroles américains. A la distillation, les pétroles russes fournissent peu de produits légers et beaucoup de produits lourds, tandis que les pétroles américains sont plus riches en produits légers et plus pauvres en produits lourds ; les huiles brutes américaines contiennent plus de paraffine que les pétroles russes. Les différences que nous venons de signaler ne sont pas suffisamment constantes pour servir de base à une différenciation des huiles russes et des huiles américaines. Mais on trouve dans la composition chimique des deux sortes de pétrole une différence, sur laquelle RICHE et HALPHEN ont basé un procédé permettant de distinguer nettement les huiles russes d'avec les huiles américaines. Ces dernières sont à peu près exclusivement composées d'hydrocarbures saturés de la série forménique ; les pétroles russes renferment ces mêmes hydrocarbures dans les produits légers, mais leurs huiles lourdes et leurs huiles moyennes se composent d'hydrocarbures C^mH^{2m} résistant énergiquement aux agents chimiques.

Le procédé imaginé par RICHE et HALPHEN ¹ repose sur les différences de solubilité dans un mélange d'alcool et de chloroforme que présentent à poids spécifiques égaux les hydrocarbures des diverses séries.

Pour appliquer le procédé, on prépare une solution à volumes égaux de chloroforme pur, anhydre et d'alcool à 93° ; on prend la densité de l'échantillon à 15°, puis on en pèse exactement 4 grammes

¹ *Journal de pharmacie et de chimie*, 5^e série, XXX, 289.

dans une fiole conique, on ajoute ensuite peu à peu dans ce vase, à l'aide d'une burette graduée, la solution d'alcool et de chloroforme et, après chaque addition, on imprime à la fiole un mouvement de rotation, afin de favoriser le mélange des deux liquides. Il se produit alors un trouble, qui augmente tout d'abord, mais diminue ensuite et disparaît subitement, ce qui indique la fin de la réaction. Il arrive quelquefois que les produits lourds conservent en suspension de légers flocons, bien que s'étant éclaircis subitement ; dans ce cas, on ajoute encore un demi-centimètre cube de solution de chloroforme et d'alcool ; si, malgré cela, les flocons ne disparaissent pas, on note le premier nombre. Pour les pétroles bruts, on effectue la distillation fractionnée et on procède à l'essai de solubilité avec des fractions, dont le poids spécifique sera compris entre 0,800 et 0,820, parce que c'est à partir de ce poids spécifique que les différences de solubilité sont accusées, comme cela est mis en évidence par le tableau suivant (p. 31), dressé par les auteurs du procédé, tandis qu'on observera que les produits plus légers, renfermant dans les deux huiles des hydrocarbures forméniques, ne présentent pas de différences très notables dans la solubilité.]

XIV. Ichthyol.

a. Définition. — On désigne généralement sous le nom d'*ichthyol* une huile soluble dans l'eau, qui est préparée avec l'huile brute riche en soufre, extraite par distillation de schistes bitumineux de Seefeld (Tyrol), etc. ; cette huile est obtenue par sulfuration et neutralisation du produit brut par l'ammoniaque ou la soude ; elle se rencontre dans le commerce sous le nom de *sulfoichthyolate d'ammonium* ou de *sodium*, et a été, jusqu'en l'année 1900, préparée exclusivement par la ICHTHYOLGESELLSCHAFT CORDES, HERMANNI ET C^{ie}, de Hambourg¹. L'ichthyol est employé avec succès en thérapeutique à différents usages, contre les rhumatismes, l'eczéma cutané, les inflammations, etc. Dans ces dernières années, il a été livré au commerce, sous le nom d'*ichthyopones*, etc., différents produits concurrents. Le nom d'ichthyol a été choisi par SCHRÖTER,

¹ Lüdy, *Chem. Zeitung*, XXVII, 984 ; et *Pharm Zentralbl*, 1903, p. 793.

qui, en 1883, prit un brevet pour la préparation de l'ichthyol, parce que dans le schiste, duquel l'huile brute est extraite par distillation, il se trouve des empreintes de poissons ($\iota\chi\theta\varsigma$ = poisson oleum = huile).

Densité des fractions	Pétroles américains			Pétroles russes		
	Nombre de cm ³ employés			Nombre de cm ³ employés		
	Maximum	Minimum	Moyenne	Maximum	Minimum	Moyenne
0,670	4,6	3,0	3,8			
0,680	4,4	2,9	3,6			
0,690	4,4	2,8	3,6			
0,700	4,4	3,0	3,7			
0,710	4,4	3,2	3,8			
0,720	4,5	3,3	3,9			
0,730	4,7	3,3	4,0			
0,740	4,8	3,4	4,1			
0,750	4,9	3,5	4,2			4,3
0,760	5,0	3,7	4,3			4,0
0,770	5,3	3,9	4,6	3,9	3,75	3,8
0,780	6,0	4,4	5,2	4,8	3,4	4,1
0,790	6,9	5,0	5,9	4,9	3,5	4,2
0,800	7,8	5,5	6,6	4,3	3,8	4,0
0,810	8,8	6,6	7,7	4,5	3,9	4,2
0,820	11,0	8,0	9,5	4,8	4,3	4,5
0,830	13,0	9,6	11,3	5,6	4,4	5,0
0,840				6,1	5,0	5,5
0,850				7,0	5,8	6,4
0,860				10,1	6,3	8,2
0,870				12,7	6,8	9,7
0,880				15,4	8,5	11,9

b. Propriétés de l'huile brute. — L'huile brute employée pour la préparation de l'ichthyol est transparente, jaune brun, elle a un poids spécifique de 0,865 et bout entre 100 et 255°. Les différentes fractions dégagent l'odeur des mercaptans, mais rappellent aussi celle du pétrole. Les acides étendus enlèvent à l'huile de petites quantités de bases azotées qui sentent l'huile de DIPPET. Les vapeurs colorent l'acide sulfurique concentré du violet au bleu.

Analyse élémentaire : carbone 77,25 — 77,94 p. 100, hydrogène 10,5 p. 100, soufre 10,7 p. 100 et azote 1,1 p. 100. La potasse alcoolique et l'amalgame de sodium n'enlèvent pas de soufre à l'huile¹.

D'après SCHRÖTER, l'huile brute ne contient que 2,5 p. 100 de soufre; cette teneur ne s'élève à 10 p. 100 que par la sulfuration². Il semble, d'après cela, que BAUMANN et SCHOTTEN, à l'étude desquels se rapportent aussi les indications suivantes, ont examiné une autre huile que SCHRÖTER.

c. Propriétés de l'ichthyol. — L'ichthyol se dissout dans l'eau en donnant un liquide limpide, coloré en brun et fluorescent. Les acides forts précipitent de la solution une résine, qui est un acide organique non azoté, soluble dans l'eau et est de nouveau séparée de la solution par les acides minéraux. (La manière dont se comporte l'ichthyol offre une analogie frappante avec celle de l'huile pour rouge turc; voyez chap. IV, E). L'ichthyol est aussi exempt d'azote d'après BAUMANN et SCHOTTEN. Il est donc évident que ces derniers n'ont étudié que le sulfoichthyolate de sodium, car ils lui assignent aussi pour formule : $C^{28}H^{36}Na^2S^3O^3$. Ils ont trouvé par conséquent 13,73 p. 100 de soufre. Le soufre semble être partie dans un sulfogroupe, partie en combinaison directe avec C comme le soufre du mercaptan ou celui des sulfures organiques. Comme les sulfacides n'exercent tels quels aucune action sur l'organisme animal, l'emploi thérapeutique de l'ichthyol n'a pas du tout à compter avec le soufre combiné au carbone. Tandis que le sulfogroupe est, seul, la cause de la solubilité dans l'eau et de facile absorption de la préparation.

d. Essai de l'ichthyol. — D'après les prescriptions de la commission des pharmacologistes allemands (1886), l'ichthyol doit se dissoudre, en donnant un liquide clair, dans l'eau ou dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther éthylique. D'après les indications de Lübr, on y trouve comme impuretés du sulfate d'ammonium et de petites quantités d'huile⁽³⁾.

B. BENZINE

Sous le nom de *benzine* ou de *naphte*, on désigne en général dans l'industrie du pétrole les fractions du pétrole brut bouillant jusqu'à

¹ BAUMANN et SCHOTTEN, *Pharm. Zentralbl.*, 1883, p. 417.

² *Pharm. Zentralbl.*, 1883, p. 413.

³ *Pharm. Zentralbl.*, 1900, p. 797.

150°. La *benzine brute*, telle que la fournissent les premières fractions qui passent lors de la distillation du pétrole brut, contient encore ordinairement de grandes quantités de fractions passant en même temps et bouillant au-dessus de 150°, fractions desquelles elle doit être dépouillée par redistillation. La *benzine brute*, ainsi que la benzine raffinée doivent par suite, en vue de la fixation de leur valeur, être soumises dans le laboratoire à une distillation fractionnée avec déphlegmation des vapeurs, faite avec le plus grand soin. La limite d'ébullition supérieure, mentionnée précédemment et fixée à 150° pour la fraction benzine ou la fraction naphte, n'est pas obligatoire pour chaque fabrique; en réalité, il peut se rencontrer fréquemment des divergences dans les limites d'ébullition des fractions benzine dans les différentes fabriques.

Il convient de remplacer les expressions d'éther de pétrole, de ligroïne, de gazoline, etc., fréquemment employées sans aucune indication particulière, par la désignation unique de *benzine*, en indiquant la limite d'ébullition, ou pour les produits nommés il serait bon de s'entendre au sujet des limites d'ébullition de chacun d'eux (voy. p. 9).

Les benzines, principalement celles pour automobiles, doivent avoir une odeur pure, aussi faible que possible, et être limpides comme de l'eau et sans couleur; on attache un grand prix à ces qualités. L'odeur impure de naphte insuffisamment raffiné est couverte, d'après de récents brevets, par des additions de faibles quantités d'essence de térébenthine ou d'huile de pin, avec traitement simultané par un alcali. Ces additions peuvent être reconnues d'après la page 39.

I. Poids spécifique

Le poids spécifique doit être déterminé à 15°, à l'aide de la balance de Mour ou à l'aide d'aréomètres vérifiés légalement pour les huiles minérales légères (voy. Huiles de graissage, p. 113 et suiv.); il sert principalement comme épreuve d'identité.

Lors de la détermination du poids spécifique, il faut, pour ramener les nombres observés à la température actuelle, à la température normale (15°), se servir de la table suivante indiquant, d'après D. MENDELEJEFF, les corrections à effectuer.

Pour les poids spécifiques :	Correction pour 1° de température
de 0,700 à 0,720	0,000 820
» 0,720 « 0,740	0,000 818
» 0,740 « 0,760	0,000 800
» 0,760 « 0,780	0,000 790
» 0,780 « 0,800	0,000 780

II. Essai de vaporisation simple

La benzine ordinaire bouillant au-dessous de 100° (densité 0,70—0,71) doit, évaporée dans un verre de montre, sur un bain-marie légèrement chauffé, ne laisser aucun résidu. En s'évaporant sur du papier, elle ne doit pas laisser de tache de graisse. Si ces deux épreuves donnent un résultat négatif, on doit conclure que la benzine renferme des huiles lourdes.

III. Distillation fractionnée

Lors de l'emploi de la benzine dans des automobiles et autres moteurs actionnés par cet hydrocarbure, celui-ci doit, lors de son entrée dans la chambre d'explosion, se volatiliser uniformément et sans difficulté. La benzine employée dans ces cas doit autant que possible ne pas contenir du tout ou tout au plus 5 p. 100 de fractions bouillant au-dessus de 100°, parce que, autrement, les inflammations ont lieu irrégulièrement ou, par exemple, dans les froids intenses de l'hiver il se produit des ratés très sensibles. C'est pour cela que l'essai de distillation — ainsi du reste que pour les benzines à extraction — est une épreuve très importante.

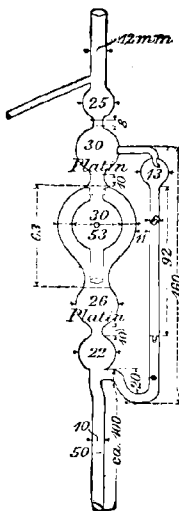


Fig. 14. — Défleg-
mateur.
tion fractionnée de la benzine, l'emploi d'un défleg-
mateur de la forme représentée par la figure 14
s'est montré, d'après SINGER¹, tout à fait convenable. Ce dispositif

¹ Chem. Revue, 1897, p. 109.

est une combinaison des principes des déflegmateurs de GANS et de GLINSKY-LE BEL pour la distillation de la benzine. Il est placé sur un ballon distillatoire d'une capacité de 100—200 centimètres cubes. Un thermomètre est disposé de façon que le réservoir à mercure se trouve près de l'ouverture du tube abducteur des vapeurs.

En adaptant ensuite un réfrigérant à eau, on détermine sur un bain de sable de sûreté les fractions bouillant jusqu'à 50—100—120—150°; la figure 15 montre en coupe verticale un bain de sable, dans le milieu duquel se trouve une cavité hémisphérique destinée à recevoir le ballon à fond rond. Dans les expériences très exactes, une seconde distillation, dite redistillation, est nécessaire.



Fig. 15. — Bain de sable.

b. Distillation fractionnée pour l'acquit des droits de douane. — Cet essai est exécuté d'après le procédé décrit à la page 16. La classification de la matière au point de vue des droits de douane est indiquée à la page 17. Ce fait, qu'on admet comme benzine une matière qui contient jusqu'à 10 % de fractions bouillant au-dessus de 150°, prouve que la benzine brute est aussi traitée comme *benzine*.

IV. Inflammabilité

La benzine du pétrole, autant qu'il ne s'agit pas d'une huile bouillant à une température extraordinairement haute (100—150°), s'enflamme à l'approche de la flamme d'une allumette beaucoup au-dessous de 0°. Le point d'inflammabilité est déterminé dans l'appareil d'ABEL pour l'essai du pétrole (fig. 16).

Le vase *a*, muni d'un couvercle, de l'appareil d'ABEL, est placé dans le récipient cylindrique en tôle *b*, rempli d'alcool et d'environ 60 millimètres de hauteur et 90 millimètres de diamètre; ce récipient est placé dans un autre vase en fer émaillé *e*, de 70 centimètres de hauteur et 160 mil-

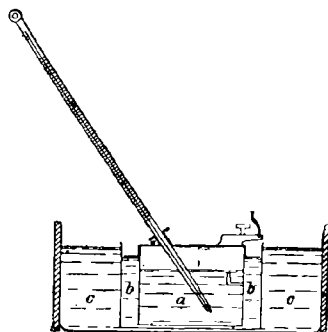


Fig. 16. — Appareil d'Abel.

limètres de diamètre ; ce vase, qui est également rempli d'alcool, est refroidi et entouré de feutre. La benzine à essayer est versée dans le vase *a* jusqu'à une certaine hauteur, indiquée par une marque, après quoi, en ajoutant de l'acide carbonique solide dans les vases *b* et *c*, on refroidit plus ou moins fortement, suivant que cela est nécessaire (jusqu'à -60°), la benzine qui se trouve en *a*. Tout l'appareil, afin d'éviter l'échauffement, est enveloppé de serviettes ou placé dans de la sciure de bois.

Le dispositif d'allumage est mis en place seulement peu de temps avant le commencement de l'essai, afin d'éviter la congélation du pétrole dans la mèche de la flamme d'allumage et l'extinction de cette dernière pendant l'expérience. Le mécanisme à ressort qui produit l'immersion de la flamme d'allumage ne fonctionne que défectueusement avec un refroidissement intense et on est obligé de le seconder fréquemment en tournant le bouton qui se trouve sur le couvercle. Du reste, on éprouve l'inflammabilité de demi-degré en demi-degré de la même façon que lors de l'essai du pétrole. Pour cela, on retire le vase *a* du bain froid où il se trouve et on l'enveloppe d'une serviette. Il faut alors éviter que l'acide carbonique, se dégageant continuellement de *c*, éteigne les flammes d'allumage. L'essai commence à -50 ou -60° .

Les points d'inflammabilité sont déterminés sans correction, aussi bien pour ce qui concerne la hauteur barométrique, que relativement à la correction pour la colonne d'alcool du thermomètre qui se trouve en dehors de l'appareil. La même chose s'applique aux points de combustion, pour la détermination desquels on enlève simplement le couvercle de *a* après l'inflammation de la benzine. Après avoir introduit rapidement dans la benzine un thermomètre pour basses températures fixé à un support, on approche de demi-degré en demi-degré, de la surface de la benzine, une petite flamme de chalumeau et on indique comme point de combustion celui auquel, à l'approche de la petite flamme, il se produit une combustion ininterrompue à la surface de la benzine.

Les points d'inflammabilité et d'ignition de quelques benzines de différentes limites d'ébullition ont été déterminés par l'auteur avec les résultats suivants ⁽¹⁾ :

(1) *Mitteilungen*, 1899, p. 70.

Point d'ébullition de la benzine.	50—60°	60—78°	70—83°	80—100°	80—115°	100—15°
Point d'inflammabilité au-dessous de	—58°	—39°	—45°	—22°	—21°	—10°
Point d'ignition	—	—34°	—42°	—	—19°	—16°

Comme on le voit, les différences entre le point d'inflammabilité et le point d'ignition sont avec les benzines beaucoup plus petites qu'avec les produits du pétrole à point d'ébullition plus élevé, par exemple, avec les fractions dites huiles minérales de graissage.

Comme termes de comparaison, nous indiquerons que dans l'appareil d'ABEL l'alcool absolu s'enflamme à -12° , la pression étant de 768 millimètres, et la benzine à -8° , sous une pression de 740—743 millimètres. Le point d'inflammabilité de l'essence de térébenthine est en général entre 30 et 32°.

IV. a. Danger d'explosion

Dans le monde, on confond souvent les expressions *combustible* et *explosif*.

Ne sont explosifs que des mélanges de vapeurs de substances combustibles avec de l'air, de l'oxygène ou d'autres gaz à action oxydante facile.

Cependant tout mélange quelconque de gaz ou de vapeur combustible avec de l'air, par exemple, n'est pas explosif; ne le sont; en effet, que les mélanges dans lesquels une inflammation en un point quelconque se propage d'elle-même à travers toute la masse gazeuse. Le tableau suivant donne les résultats de quelques-unes des expériences effectuées par BUNTE¹ dans une burette à explosion (*fig. 17*).



Fig. 17.
— Burette à explosion de Bunte.

¹ *Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 1901, n° 43.

Résultats des expériences d'explosion avec des mélanges de gaz et d'air (dans un tube de 19 millimètres de diamètre) :

Numéros	Nature du gaz	Teneur 0/10 du mélange en gaz combustibles		
		Pas d'explosion	Limites d'explosion	Pas d'explosion
1	Gaz à l'eau	12,3	12,5 — 66,6	65,9
2	Gaz d'éclairage	7,8	8,0 — 19,0	19,2
3	Vapeur de benzène	2,6	2,7 — 6,3	6,7
4	Pentane	2,3	2,5 — 4,8	5,0
5	Vapeur de benzine	2,3	2,5 — 4,8	5,0

Comme on le voit, les limites d'explosion des vapeurs de benzine sont peu étendues. Cependant, comme de petites quantités de benzine seulement sont suffisantes (contrairement à ce qui a lieu pour le gaz d'éclairage et le gaz à l'eau) pour former avec l'air un mélange gazeux explosif, le danger d'explosion est, malgré cela, toujours grand.

V. Essai pour hydrocarbures aromatiques

a. Essai qualitatif. — On prend une petite quantité (ce qui peut tenir sur la pointe d'un couteau) d'asphalte broyé, exempt de matières minérales, que l'on a préalablement débarrassé de ses éléments facilement solubles, par un lavage prolongé avec de la benzine de pétrole à 0,70—0,71 de densité, et, après avoir déposé cet asphalte sur un petit filtre, on verse par-dessus de la benzine à essayer. Si le filtratum recueilli dans un tube à essais est incolore, la benzine peut être considérée comme exempte de benzène, etc. ; si, au contraire, il est jaune ou brun, on peut admettre la présence de benzène ou de toluène. L'essai est basé sur le pouvoir dissolvant du benzène pour l'asphalte, et il permet de découvrir dans la benzine du pétrole jusqu'à 5—10 p. 100 de benzène.

b. Détermination quantitative ¹. — Elle est basée sur l'absorption des hydrocarbures aromatiques et de l'éthylène par l'acide sulfuri-

¹ KRÄMER et BÖTTCHER, *Gewerbezeitung*, 1887.

que à 1,84 de densité à 15°, préparé avec un mélange de 80 volumes d'acide concentré et 20 volumes d'acide fumant.

L'appareil employé se compose d'un petit ballon à parois épaisses d'une contenance de 75 centimètres cubes environ, dont le col, long de 50 centimètres environ, est divisé en dixièmes de centimètre cube. Dans ce ballon, on agite vigoureusement, pendant un quart d'heure, 25 centimètres cubes de benzine (ou de pétrole) avec le même volume d'acide. Au bout de 30 minutes on ajoute de l'acide sulfurique concentré en quantité suffisante pour que la couche d'huile supérieure soit refoulée dans le tube, et au bout d'une heure on lit de temps en temps sur la graduation du tube, jusqu'à ce qu'on ait constaté que les hydrocarbures indifférents n'augmentent plus.

Avec la différence entre le volume primitif et le volume après l'expérience, on obtient par un calcul simple la quantité p. 100 en volume des hydrocarbures absorbés. Avec une teneur de plus de 13 p. 100 en hydrocarbures lourds, le procédé est inexact.

VI. Recherche de l'essence de térébenthine et d'huile de pin

Si dans de la benzine de pétrole pure (ou dans de la benzine renfermant du benzène et de ses homologues) contenue dans un tube à essais on fait arriver des vapeurs de brome et si ensuite on agite, la benzine se colore immédiatement en jaune rouge, tandis que l'essence de térébenthine ou l'huile de pin, à cause des terpènes non saturés qu'elles renferment, absorbent immédiatement le brome, sans être colorées. Cette réaction, d'après les observations de l'auteur, peut être facilement appliquée à la recherche dans la benzine des huiles terpéniques nommées.

En ajoutant une goutte de la solution d'iode de WALLER-HÜBL à quelques centimètres cubes de l'huile à essayer, on peut également, d'après les expériences de l'auteur, découvrir de petites quantités d'essence de térébenthine, d'huile de pin, etc. La benzine pure est colorée en rose par la solution d'iode, et la coloration conserve toute son intensité pendant une demi-heure au moins, tandis qu'une addition d'essence de térébenthine ou d'huile de pin la fait disparaître promptement ou l'affaiblit beaucoup. Après 5 minutes d'agitation, elle a complètement disparu dans le cas de la présence des

huiles nommées en dernier lieu. (L'essai permet aussi d'effectuer commodément la recherche qualitative de très petites quantités d'acides gras non saturés, comme l'acide oléique, l'acide linolique, etc., dans des acides saturés, tels que les acides palmitique, stéarique, etc.)

On peut déterminer *quantitativement* l'essence de térébenthine en déterminant l'indice de brome. L'essence de térébenthine bout entre 155 et 162° à 75-80 p. 100, et elle peut par cette propriété être reconnue dans les fractions correspondant à la benzine, comme par l'indice de brome et son poids spécifique 0,863—0,875. L'indice de brome de la benzine est 0, le poids spécifique de la benzine, même bouillant jusqu'à 170°, est tout au plus égal à 0,750.

VII. Degré de raffinage

La benzine brute peut être légèrement colorée en jaunâtre; la benzine raffinée doit être absolument incolore et lorsqu'on l'agite avec de l'acide sulfurique concentré, elle ne doit pas colorer ce dernier; bouillie avec de l'eau, elle ne doit céder à cette dernière aucun élément acide ou autres impuretés.

VIII. Solubilité dans l'alcool

Les fractions benzine sont complètement solubles dans l'alcool absolu.

IX. Chaleur de combustion de la benzine

On possède les indications suivantes relativement à la chaleur de combustion de la benzine: La benzine avec un poids spécifique de 0,716 à 15° a la chaleur de combustion 11 157¹. L'hydrocarbure hexane bouillant à 69° est contenu en grandes quantités dans la benzine à point d'ébullition peu élevé et a, d'après LANDOLT BORNSTEIN², pour chaleur de combustion 11 501, celle de l'heptane bouillant à 99° (se rencontrant également dans la benzine) s'élève à 11 374. Toutes

¹ *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1900, p. 1265.

² *Physicalische chemische Tabellen*.

les valeurs sont rapportées à 1 kilogramme de substance et exprimées en calories.

C. PÉTROLE D'ÉCLAIRAGE (PÉTROLE LAMPANT)

I. Caractères extérieurs

Un bon pétrole d'éclairage doit être parfaitement limpide, transparent et tout au plus coloré en jaunâtre. Les qualités d'un prix élevé, comme par exemple le water-white, sont limpides comme de l'eau. Cependant toutes les sortes de pétroles exposées à la lumière solaire éprouvent quelque altération quant à leur couleur : ils deviennent plus jaunes, mais sans que cette altération entraîne une diminution très notable du pouvoir éclairant ¹. Sur les marchés, le pétrole est traité d'après la couleur. Les colorimètres de STAMMER, de SCHMIDT et HAENSCH et de WILSON-LUDOLPH permettent de déterminer des nombres normaux définis pour la couleur. Avec les deux appareils nommés en premier lieu, on détermine l'épaisseur de la couche sous laquelle le pétrole offre la même coloration qu'une plaque de verre normale d'épaisseur et de coloration déterminées ; dans le colorimètre de LUDOLPH, la couleur d'une seule et même couche du pétrole à essayer est comparée avec différents types de verres colorés.

Ainsi, par exemple, la lecture sur le colorimètre à pétrole de STAMMER a donné les hauteurs de couches suivantes pour les marques commerciales usitées :

Standard White.	50	mm
Prime White	86,5	»
Superfine White.	199,5	»
Water White.	300 — 320	»

a. Colorimètre de Stammer ². — La modification du colorimètre de STAMMER, construite par SCHMIDT et HAENSCH, à Berlin, et très employée à Bakou, est représentée par les figures 18 et 19.

Z est le tube fixe qui est muni supérieurement d'une plaque de

¹ *Mitteilungen*, 1903, p. 52.

² Voy. aussi, C. ENGLER, *Dingler's Journ.* CCLXIV, 287.

verre coloré ; *e* est un cylindre mobile chargé du pétrole à essayer et dans lequel le tube *t* plonge plus ou moins profondément suivant

la hauteur du cylindre *c*. Par des ouvertures qui se trouvent dans le fond de *z* et de *e*, la lumière arrive, réfléchie par le miroir *p*, par deux prismes vers l'oculaire *o*. On fait varier la hauteur de la couche du pétrole, mesurée sur la graduation *m*, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une égale coloration dans les deux tubes. Des instructions sur le maniement de l'appareil sont données sur demande par le constructeur de l'instrument.

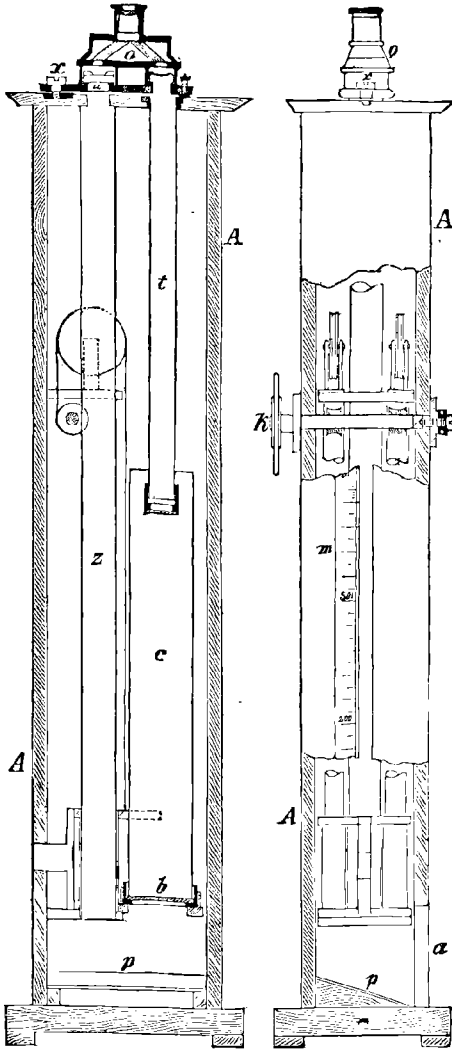


Fig. 18 et 19. — Colorimètre de Stammer.

miroir fixé à l'extrémité inférieure de la planche renvoie la lumière réfléchie, à travers les tubes et des prismes, dans l'oculaire, comme

b. Colorimètre de Wilson ⁽¹⁾. — Sur le couvercle d'une caisse en bois, couvercle mobile sous un angle quelconque, sont adaptés deux tubes de laiton *b* (fig. 20 et 21), dans lesquels se trouvent les tubes de verre destinés à recevoir le pétrole et les verres colorés. Ces deux tubes peuvent être fermés hermétiquement au moyen de couvercles en verre serrés par un anneau à vis. Un

(1) On peut se procurer cet instrument chez le constructeur W. LUDOLPH, à Bremerhaven.

dans le colorimètre de STAMMEN. Chaque appareil est accompagné d'un jeu de quatre verres différents de nuance et portant chacun une marque correspondant aux kérosines du commerce : Water White (verre le plus clair), Superfine White, Prime White, Standard White (verre le plus foncé).

Pour déterminer le ton de la couleur, on remplit un tube avec le pétrole à essayer et on fixe le tube à la planche ; si maintenant on voit dans l'oculaire une moitié du champ visuel colorée en jaune, on

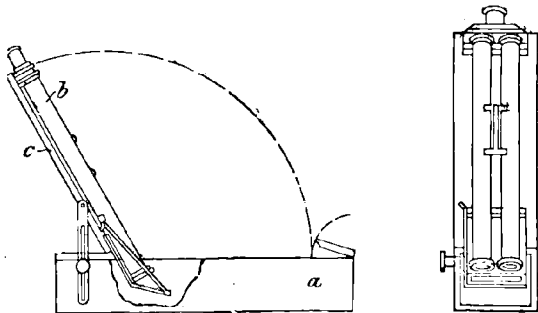


Fig. 20 et 21. — Colorimètre de Wilson.

place dans la douille en forme de demi-anneau qui se trouve au-dessus du couvercle sur le deuxième tube vide, l'un ou l'autre des verres colorés, en les changeant jusqu'à ce que dans l'oculaire le deuxième demi-cercle offre à peu près la même coloration que la première ; le verre à l'aide duquel a été produite l'égalité de coloration approximative de deux demi-cercles du champ visuel indique la marque de la kérosine essayée.

En réalité, le ton de coloration de la kérosine, c'est-à-dire sa marque, correspond rarement exactement à un des quatre verres. Sur les différents marchés, on n'évalue la kérosine qu'en marques entières. Si, par exemple, le ton de coloration d'une kérosine est plus clair que la marque 3 et plus foncé que la marque 2, il est désigné par la marque 3, par conséquent par la marque la plus foncée. A Bakou, l'évaluation de la couleur en fractions de marques entières est aussi usitée ¹.

La nuance de la kérosine fabriquée à Bakou est généralement

¹ Voy. R. QUITKA, *Arbeiten der Bakuschen Sektion der Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft* (1889-1891).

entre les marques 2 et 3; les fractions de marque sont déterminées comme il suit :

Si, pour obtenir l'égalité de coloration des deux demi-cercles dans le champ visuel de l'oculaire, le verre 2M doit être placé sur le tube rempli de kérosine et le verre 3M sur le tube vide, la kérosine correspond à la marque 2,5. Suivant que dans cet essai la kérosine paraît plus ou moins foncée que 3M, on la désigne par M 2³/₄ ou 2¹/₄. On désigne aussi le pétrole par M 2¹/₂, lorsque sur le tube rempli de l'huile on place M1 et sur le tube vide M3 pour obtenir l'égalité de coloration.

En comparant les marques de l'appareil de WILSON avec l'appareil de STAMMER, on a trouvé les hauteurs suivantes pour les volumes de kérosine.

Standard White	= 4	M	50	mm
»	= 3 1/2	»	68	»
Prime White	= 3	»	86,5	»
»	= 2 3/4	»	115	»
»	= 2 1/2	»	143	»
»	= 2 1/4	»	172	»
Superfine Withe	= 2	»	199	»
»	= 2 1/2	»	255	»
Water White	= 1	»	310	»

Les marques entières indiquées ont été déterminées par la voie expérimentale, tandis que les fractions de marque l'ont été par le calcul.

e. D'après les *Instructions russes*, la couleur d'un pétrole lampant ne peut pas servir de base pour apprécier exactement le degré d'épuration ou de l'aptitude de l'huile à brûler sans noir de fumée, sans odeur et avec une flamme claire dans les lampes généralement usitées; c'est pour cela que dans l'ordonnance du Ministère des finances russe, publiée en 1897, l'examen colorimétrique des huiles d'éclairage n'est pas regardé comme obligatoire. Mais comme, dans le commerce, le pétrole est souvent apprécié d'après la couleur, et pour éviter tout acte arbitraire lors de la fixation de l'intensité de coloration, les agents officiels sont avisés d'avoir, sur la demande des parties, à examiner aussi les huiles d'éclairage relativement à la couleur et à dresser des certificats relatifs à cet examen. Les verres

TABLEAU II

Désignation des marques commerciales	Teneur centésimale en K^2CrO^4 de la solution de même coloration avec une épaisseur de couche de 404,16 mm.	Épaisseur observée de la couche du liquide essayé en mm.
WW 1,0	0,000272	957,9
1,1	0,000309	843,2
1,2	0,000346	753,1
1,3	0,000384	680,3
1,4	0,000421	618,9
1,5	0,000458	568,4
1,6	0,000495	526,4
1,7	0,000532	489,8
1,8	0,000570	457,1
1,9	0,000607	429,3
Su W 2,0	0,000644	404,6
2,1	0,000886	294,1
2,2	0,001129	230,8
2,25	0,001220	208,5
2,3	0,001371	191,1
2,4	0,001614	161,4
2,5	0,001856	140,4
2,6	0,002098	124,2
2,7	0,000341	111,3
2,75	0,002462	105,8
2,8	0,002583	100,9
2,9	0,002826	92,2
PW 3,0	0,003068	84,9
3,1	0,003325	78,4
3,2	0,003581	72,8
3,3	0,003838	67,9
3,4	0,004094	63,6
3,5	0,004351	59,9
3,6	0,004608	56,5
3,7	0,004864	53,5
3,8	0,005121	50,9
3,9	0,005377	48,5
SW 4,0	0,005634	46,2
4,1	0,006334	41,4
4,2	0,007034	37,0
4,3	0,007734	33,7
4,4	0,008434	30,9
4,5	0,009134	28,5
4,6	0,009833	26,5
4,7	0,010533	24,7
4,8	0,011233	23,2
4,9	0,011933	21,9
GM 5,0	0,012633	20,6

normaux des différents colorimètres, comme on le fait ainsi remarquer dans les instructions russes, diffèrent souvent les uns des autres relativement à l'intensité de coloration et à la gradation des nuances ; afin d'obtenir, malgré ces différences, des résultats comparables, la Section de Bakou de la Société technique impériale russe a représenté les degrés de coloration des sortes commerciales du pétrole américain par des solutions différemment concentrées de chromate de potassium dans de l'eau acidifiée (voy. le tableau II).

Par gradation des teneurs centésimales en K^2CrO^4 de chacune $\frac{1}{10}$ de différence entre les différentes solutions colorées, par conséquent de chacune 0,000 037 p. 100 K^2CrO^4 entre les solutions correspondant au pétrole Water-White et au pétrole Superfine-White et de chacune 0,000 242 p. 100 K^2CrO^4 entre les solutions correspondant au pétrole Superfine-White et au pétrole Prime-White, on arrive à créer toute une échelle de couleurs. La couleur d'un pétrole quelconque soumis à l'essai peut être exprimée numériquement d'après cette échelle colorée. La comparaison des couleurs a lieu dans un colorimètre de STAMMER. On y mesure l'épaisseur de la couche de l'huile d'éclairage examinée à laquelle sa couleur correspond à la couleur d'une couche épaisse de 404,6 mm du pétrole Superfine-White ou d'un verre approprié ; dans le tableau II, on trouve ensuite quelle marque commerciale convient au produit essayé. Comme unité de comparaison, on a choisi le pétrole Superfine-White faiblement coloré, parce que l'influence des gradations de la couleur jaune fondamentale est ainsi beaucoup diminuée. Les pétroles dont la couleur est plus claire que celle du pétrole Superfine-White sont seuls comparés avec la couleur du pétrole Water-White ou du verre correspondant à ce pétrole, parce que les colorimètres ne permettent pas généralement un accroissement d'épaisseur de la couche observée au-dessus de 404,6 mm.

Mais, lors de la comparaison avec un verre correspondant au pétrole Water-White, on devra se servir du tableau suivant (tableau III).

TABLEAU III

Désignation des marques commerciales	Teneur centésimale en K_2CrO_4 de la solution de même coloration avec une épaisseur de couche de 404,6 mm.	Épaisseur observée de la couche du liquide essayé en mm.
WW 1,0	0,000 272	404,6
1,1	0,000 309	356,2
1,2	0,000 346	318,1
1,3	0,000 384	286,6
1,4	0,000 421	261,4
1,5	0,000 458	240,3
1,6	0,000 495	222,3
1,7	0,000 532	206,9
1,8	0,000 570	193,1
1,9	0,000 607	181,3
Su W 2,0	0,000 644	170,9

Si les verres des colorimètres, lors de la comparaison avec les solutions de chromate de potassium, offraient quelque divergence de coloration, il faudrait, avec de pareils verres, pour pouvoir classer exactement les huiles d'éclairage examinées, faire subir aux nombres de la troisième colonne des tableaux la correction convenable pour chaque verre. Le Comité technique de Bakou a été chargé de l'exécution de pareilles corrections. Les lettres WW, Su W, P W, S W, G M désignent les marques commerciales usuelles Water-White, Superfine-White, Prime-White, Standard-White, Good-Merchantable.

II. Poids spécifique

Lorsqu'on a des quantités suffisantes de matière à sa disposition, on détermine le poids spécifique avec les aréomètres étalonnés par la Commission impériale d'étalonnage normal, autrement on se sert du picnomètre, etc. (voy. Huile de graissage); la détermination est effectuée à 15°, la densité de l'eau étant égale à 1 à 4°, ce à quoi correspond la graduation de l'aréomètre légal.

Pour ramener les nombres observés à n'importe quelle température à la température normale, on se servira de la table suivante dressée par D. MENDELEJEFF et indiquant les corrections à effectuer :

TABLEAU IV

Pour les poids spécifique	Correction par degré de température
De 0,760 à 0,780	0,000 790
» 0,780 » 0,800	0,000 780
» 0,800 » 0,810	0,000 770
» 0,810 » 0,820	0,000 760
» 0,820 » 0,830	0,000 750
» 0,830 » 0,840	0,000 740
» 0,840 » 0,850	0,000 720
» 0,850 » 0,860	0,000 710

Le poids spécifique du pétrole conservé pendant longtemps, même en vase clos, subit un accroissement notable par suite de polymérisation, comme cela a été démontré par C. ENGLER.

III. Viscosité (spécifique) et point de solidification

Viscosité. — [La viscosité spécifique donne des indications sur le

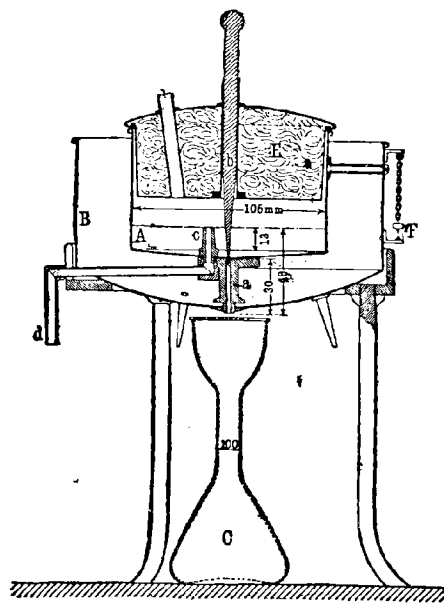


Fig. 22. — Viscosimètre à pétrole lampant.

pouvoir ascensionnel de l'huile dans les mèches des lampes. Le pouvoir ascensionnel influe à son tour sur le pouvoir éclairant de l'huile, en ce sens que quand il est trop faible, la flamme n'est pas suffisamment alimentée d'huile et par suite la mèche se carbonise, la flamme devient plus petite et l'intensité lumineuse diminue. D'après les recherches d'ENGLER, le pouvoir ascensionnel dépend directement de la viscosité. Un pétrole monte d'autant plus rapidement dans la mèche que sa viscosité est plus faible.

Malgré tout l'intérêt que présente la détermination de la viscosité,

elle n'était autrefois que rarement effectuée, parce qu'il n'existait pas de viscosimètre simple parfaitement approprié à l'essai du pétrole. Le viscosimètre employé pour les huiles de graissage ne peut servir pour le pétrole lampant, car le temps d'écoulement de celui-ci est beaucoup trop court pour qu'on puisse apprécier avec certitude de faibles différences de viscosité. C'est pour cela que UBBELOHNE a construit le *viscosimètre à pétrole* représenté par la figure 22. Ce nouveau dispositif constitue un appareil d'un maniement facile, qui permet en même temps de déterminer la viscosité spécifique.

Le récipient en laiton A est muni d'un couvercle E rempli d'une masse isolante. Il est cylindrique et il a 106 millimètres de diamètre; son fond légèrement conique est muni dans son centre d'un petit tube d'écoulement *a*, ayant 30 millimètres de longueur et 1,25 millimètre de diamètre. L'ouverture de ce tube est fermée par une pointe en ivoire *b*. Le tube de trop-plein *c* est fixé d'une façon invariable à la paroi épaisse du tube d'écoulement. La distance verticale entre l'extrémité inférieure de *a* et l'extrémité supérieure de *c* est de 46 millimètres. Le pétrole qui s'écoule ou l'eau servant à tarer l'appareil sont recueillis dans un ballon jaugé C de 100 centimètres cubes.

Voici les dimensions de l'appareil et les variations tolérées :

	Erreur tolérée
Longueur du tube 30 mm	± 0,1 mm.
Diamètre » 1,25 mm.	± 0,01 »
Largeur de l'extrémité inférieure du petit tube d'écoulement, 10 mm	± 1,0 »
Distance verticale entre l'extrémité inférieure du tube d'écoulement et l'extrémité supérieure du tube de trop-plein, 46 mm	± 0,2 »
Diamètre du récipient 106 mm	± 1,0 »
Temps d'écoulement de 100 cm ³ d'eau à 20°, 200 secondes	± 4 secondes

La vérification de ces dimensions ne peut être faite qu'à l'aide d'instruments de mesure spéciaux. Une fois que l'appareil a été vérifié par un établissement compétent, toute mesure est à peu près inutile, car il n'y a pas à redouter que la hauteur du plan d'eau varie, en raison de la façon dont *a* et *c* sont reliés entre eux. Les autres dimensions ne peuvent être modifiées que par un emploi tout à fait maladroit de l'appareil.

Pour effectuer le *tarage avec l'eau*, on commence par débarrasser l'appareil de l'huile qui l'imprègne en le lavant au benzène, à l'essence légère de pétrole ou à l'éther, puis on le met dans une position horizontale, à l'aide du fil à plomb F. Après avoir mis en place la tige *b*, on verse de l'alcool dans l'appareil, jusqu'à ce que l'excès s'écoule par le trop-plein *cd*. Il est à recommander d'employer un assez grand excès d'alcool et de ne pas remuer trop fortement le liquide, afin que sa surface s'établisse exactement. Quand il ne s'écoule plus de gouttes par le trop-plein, on laisse couler la totalité de l'alcool dans une éprouvette graduée en centimètres cubes, en soulevant la tige *b*. On détermine ainsi la capacité de l'appareil, laquelle n'est utile à connaître que pour le tarage avec l'eau.

Maintenant, on place un gobelet de verre sous l'appareil, on le remplit d'eau et on laisse écouler celle-ci sans autre précaution, en ayant seulement soin de frotter l'extrémité inférieure du tube d'écoulement avec la tige *b*, jusqu'à ce que l'eau la mouille tout entière. Quand toute l'eau est écoulée, on enfonce la tige obturatrice sans essuyer les gouttes qui peuvent rester adhérentes au petit tube. Ensuite, on introduit dans l'appareil un volume d'eau égal au volume d'alcool recueilli précédemment, en se servant de la même éprouvette. On ne doit pas verser dans l'appareil un excès d'eau, car l'eau mouille mal les parois du viscosimètre, surtout quand il a déjà contenu de l'huile ; dans ces conditions, l'eau forme un ménisque convexe tout autour du tube de trop-plein et la pression d'eau devient trop forte. L'alcool, le pétrole et l'huile mouillent toujours bien l'appareil, si bien que tout ce qui dépasse le trop-plein s'écoule.

On porte ensuite la température à 20°, puis on détermine le temps d'écoulement de 100 centimètres cubes d'eau, en se servant du ballon jaugé joint à l'appareil. Quand l'eau est complètement écoulée, on remet en place la tige *b*, puis on recommence l'essai avec une égale quantité d'eau. Les essais successifs doivent concorder à une seconde près.

Pour *déterminer la viscosité spécifique du pétrole*, on place l'appareil horizontalement à l'aide du fil à plomb F. Ensuite, on s'assure que le tube d'écoulement est propre en regardant au travers, et plaçant par-dessous et à quelque distance une feuille de papier blanc.

On aperçoit ainsi les plus petites impuretés, que l'on élimine à l'aide d'une corde en boyau.

Le récipient extérieur B étant rempli d'eau ordinaire, et la tige obturatrice étant en place, on verse du pétrole en excès dans l'appareil A, puis on porte l'eau et le pétrole à 20°. A l'aide d'un chronomètre à secondes, on détermine le temps nécessaire pour remplir le ballon C jusqu'au trait 100 centimètres cubes, à partir du moment où la tige a été soulevée.

Une table jointe au viscosimètre donne directement la viscosité spécifique du pétrole, laquelle correspond au temps d'écoulement observé. Un bon pétrole ne doit pas offrir plus de 1,1 de viscosité spécifique à 20°.]

Point de solidification. — Le pétrole, qui, employé à l'air libre, est exposé au froid, doit aussi aux basses températures parvenir complètement fluide à la mèche ; il doit alors, par exemple à — 10°, rester fluide et clair.

Cet essai est effectué à l'aide de l'appareil qui sera décrit plus loin à propos des lubrifiants ; après avoir effectué une expérience préliminaire, on refroidit les échantillons chacun pendant une heure à la température en question, en évitant tout mouvement. Il faut faire bien attention à n'employer que des échantillons frais, c'est-à-dire des échantillons non déjà refroidis avant l'expérience préliminaire, parce que, autrement, on arrive facilement à des résultats un peu différents. Abstraction faite de cela, il faut encore dans un essai exact déterminer le point de solidification du résidu, que l'on obtient en distillant le pétrole jusqu'à 300°.

Le pétrole américain, lorsqu'il n'a pas été distillé avec soin, laisse séparer des cristallisations de paraffine dès la température de — 10°, tandis que le pétrole russe reste toujours clair au-dessous de — 10°. Le pétrole Nobel se montrait encore tout à fait fluide à — 70° ; c'est par conséquent une bonne huile de graissage pour les basses températures.

IV. Point d'inflammabilité

Le point d'inflammabilité d'un pétrole donne des indications exactes jusqu'à un certain point sur les dangers d'incendie que peut présenter cette huile. Les appareils ouverts, autrefois usités pour la détermi-

nation du point d'inflammabilité, sont, à cause des erreurs nombreuses auxquelles ils peuvent donner lieu (p. 57), remplacés par des dispositifs clos, en Allemagne, par exemple, par les appareils d'ABEL. D'après les recherches de GOBY, on ne peut pas apprécier d'une façon exacte le degré d'explosibilité dans les lampes, en se basant sur le point d'inflammabilité déterminé d'après ABEL. Il vaut mieux déterminer cette propriété par des expériences d'explosion (p. 37) dans un eudiomètre⁽¹⁾. Pour le contrôle commercial des dangers d'incendie que peut présenter le pétrole, l'appareil d'ABEL, de construction simple et d'un fonctionnement satisfaisant, devrait, suivant l'opinion de l'auteur, être considéré comme absolument indispensable, tant qu'on n'en posséderait pas un meilleur.

a. Description de l'appareil d'Abel. — Cet appareil (fig. 23) se compose d'un bain-marie W, qui sert pour l'échauffement lent du pétrole, d'un vase G destiné à recevoir le pétrole et du couvercle, qui porte un thermomètre et le dispositif d'allumage. Ce dernier est mis en mouvement par un mécanisme particulier.

Le couvercle du réservoir d'eau W porte un entonnoir C pour le remplissage de ce dernier et un tube de décharge, ainsi qu'un thermomètre t_2 .

Le vase en cuivre soudé dans le milieu du réservoir à eau W forme un espace creux entouré d'eau et son bord est garni d'un anneau en caoutchouc durci. Dans l'espace creux est suspendu un vase étamé intérieurement, d'abord rempli du pétrole à essayer jusqu'à la marque h_2 , et ensuite suspendu dans l'espace creux. Le couvercle du vase G porte, indépendamment du thermomètre t_1 , la pièce mobile S, qui peut être mise en mouvement à un moment déterminé au moyen du mécanisme T. Le couvercle aussi bien que la pièce S sont munis de plusieurs évidements, qui dans l'une des positions finales de S sont couverts, tandis que dans l'autre ils sont ouverts.

Pour remonter le mécanisme, on tourne la vis b à droite, jusqu'à ce qu'une résistance empêche d'aller plus loin. Si alors on abaisse le levier h , le mécanisme fait tourner automatiquement la pièce S. La petite lampe a , mobile autour d'un axe horizontal, est ainsi abaissée ;

(1) *Chemiker-Zeitung*, 1905, p. 741.

l'ouverture des évidements étant complète, elle reste plongée pendant 2 secondes, à travers la plus grande ouverture, avec le porte-mèche portant une flamme d'allumage, dans la partie supérieure du vase à pétrole remplie d'air et de vapeurs de l'huile.

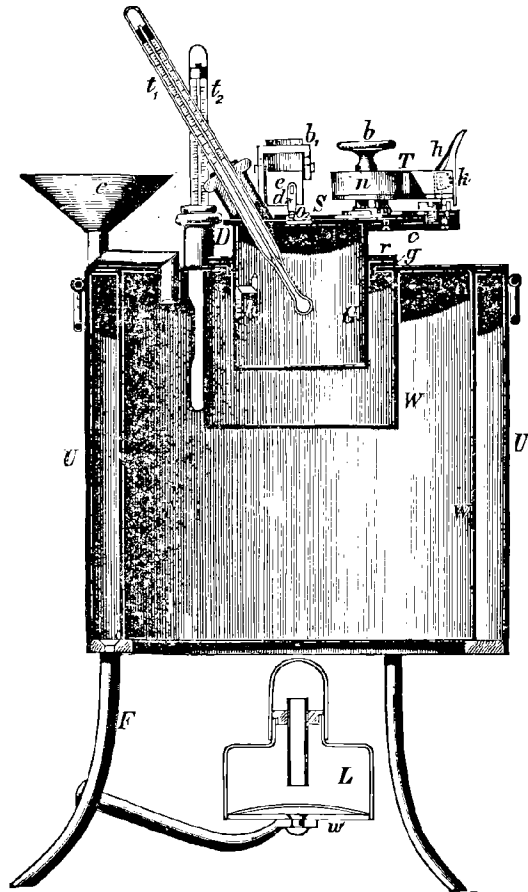


Fig. 23. — Appareil d'Abel.

b. Epreuve de l'inflammabilité. — Comme l'épreuve avec la flamme d'allumage commence, suivant la hauteur barométrique actuelle, à des températures différentes, avant de commencer l'expérience, on refroidit le pétrole, versé dans le vase G à l'aide d'une pipette, à 2° au-dessous de la température qu'il a avant le premier commencement de l'essai. Cela peut avoir lieu directement dans le

vase G, avant de descendre ce dernier, avec toutes les précautions nécessaires, dans le bain-marie chauffé *w*. Le pétrole ne doit pas mouiller les parois du vase au-dessus de la marque indiquant le niveau jusqu'où il doit être versé.

L'immersion de la petite flamme d'allumage, qui est produite par inflammation d'une mèche d'ouate de l'allumeur *de*, alimentée de pétrole, a lieu par rotation de la vis *b* et pression sur le levier *h*, de demi-degré en demi-degré, après que le bain a atteint 54-55° et que la flamme d'alcool L est éteinte. La flamme d'allumage doit être aussi grosse que la perle blanche qui se trouve sur le couvercle du vase.

La petite flamme d'allumage sera un peu grossie par une sorte de photosphère dans le voisinage du point d'inflammation ; cependant l'apparition comme un éclair d'une grande flamme bleue, qui se répand sur toute la surface libre du pétrole, indique seule la fin de l'expérience, et même lorsque l'extinction de la petite flamme d'allumage, occasionnée dans un grand nombre de cas par l'inflammation, ne se produit pas.

La température, lue sur le thermomètre, à laquelle le dispositif d'allumage a été mis en mouvement pour la première fois, est le point d'inflammabilité.

TABLEAU V

Avec une hauteur barométrique	Le commencement de l'épreuve à lieu à
De 685 à 695 mm inclusivement	+ 14°,0
De plus de 695 à 705 » »	14 ,5
» » » 705 » 715 » »	25 ,0
» » » 715 » 725 » »	15 ,5
» » » 725 » 735 » »	16 ,0
» » » 735 » 745 » »	16 ,0
» » » 745 » 755 » »	16 ,5
» » » 755 » 765 » »	17 ,0
» » » 765 » 775 » »	17 ,0
» » » 775 » 785 » »	17 ,5

e. Répétition de l'épreuve. — Le premier essai étant achevé, on le renouvelle comme il vient d'être dit avec une autre portion du

même pétrole. Auparavant, on laisse refroidir le couvercle du vase qui s'est échauffé, pendant ce temps, et on a à vider le vase à pétrole, puis à le refroidir dans de l'eau, à le dessécher et à le charger à nouveau.

Il faut également, avant de recharger le vase à pétrole, le sécher avec soin avec du papier buvard ; il faut surtout aussi ne pas oublier d'éliminer toutes les traces de pétrole qui peuvent adhérer au couvercle et aux ouvertures de la pièce mobile *c* S.

Avant d'introduire le vase dans le réservoir à eau, on chauffe de nouveau le bain-marie à 55° à l'aide de la lampe à alcool.

Si le point d'inflammation déterminé à nouveau ne diffère pas de plus de 0°,5 de celui qu'on a trouvé dans le premier essai, la valeur moyenne des deux nombres est le point d'inflammabilité apparent, c'est-à-dire le degré de température auquel a lieu l'inflammation sous la pression barométrique du moment.

Si la différence du deuxième résultat diffère du premier de 1° ou plus, il faut recommencer l'épreuve. Si ensuite entre les trois résultats, il n'y a pas de différences plus grandes que 1°,5, la valeur moyenne des trois résultats doit être considérée comme le point d'inflammabilité apparent.

d. Réduction du point d'inflammabilité à la pression barométrique de 760 millimètres. — Tout pétrole lampant qui se trouve dans le commerce doit en Allemagne avoir comme point d'inflammabilité minimum 21°, à 760 millimètres. A ce point correspondent naturellement, conformément à la table VI, à des pressions plus basses, des points d'inflammabilité plus bas et à des pressions plus hautes, des points d'inflammabilité plus hauts. Pour réduire, comme cela est nécessaire dans les déterminations exactes, le point d'inflammabilité trouvé à la pression barométrique normale de 760 millimètres, on se sert du tableau VI (p. 62). On lit la hauteur barométrique existant pendant l'essai et dans la colonne verticale correspondant à cette hauteur barométrique, on cherche l'indication du degré qui se rapproche le plus du point d'inflammation observé. Dans la ligne où se trouve l'indication du degré calculé d'après cela, on va jusqu'à la colonne verticale en haut de laquelle est inscrit 760. Le nombre qui se trouve au point de rencontre de la ligne précédente et de la colonne indique le point d'inflammabilité réduit à la pression normale.

Exemples.

Si l'on a trouvé comme point d'inflammabilité 21° et comme hauteur barométrique 743 millimètres, le point est d'après la table $21^{\circ},5$. Lorsqu'on a fait deux ou trois essais, on prend la moyenne. Si, par exemple, celle-ci s'élève à $21^{\circ},46$, on arrondit à $21^{\circ},5$. On arrondit également la hauteur barométrique. Si elle était, par exemple, de 739, on va à la colonne 740 et l'on y cherche l'indication du degré qui se rapproche le plus de 21° , c'est-à-dire $21^{\circ},5$, et ensuite sur la même ligne de la colonne 760 l'indication du degré corrigé correspondant, c'est-à-dire $22^{\circ},0$. Ce degré corrigé est le degré normal officiel ; il ne doit pas s'élever, comme on l'a dit plus haut, à moins de 21° .

Les sortes de pétrole qui s'enflamment au-dessus de 50° doivent être chauffées à un plus haut degré, et on se servira, si c'est nécessaire, d'un bain-marie bouillant. Pour les huiles avec une température d'inflammabilité entre 60 et 80° , l'espace contenant de l'air qui se trouve entre le bain-marie et le réservoir à pétrole est rempli d'une huile minérale pour machines. Le bain-marie est ensuite porté à environ 45° au-dessus du point d'inflammabilité présumé, déterminé approximativement par une expérience préliminaire. En Russie, d'après l'ordonnance de mars 1897, on doit se servir de l'appareil d'ABEL pour l'essai de tous les pétroles avec point d'inflammabilité au-dessous de 85° provenant des districts de Bakou et de Batoum et pour les sortes à point d'inflammabilité plus élevé, on doit employer l'appareil de PENSKY-MARTENS.

On a déjà dit qu'en Allemagne le degré minimum admis pour le point d'inflammabilité est de 21° ; on demande cependant fréquemment des huiles s'enflammant à un plus haut degré, comme le montrent les conditions de livraison des administrations⁽¹⁾. Le pétrole d'origine russe, comme le pétrole de NOBEL et le pétrole météore, a du reste, parce qu'il provient d'un pétrole brut plus pauvre en benzine et plus riche en carbone (naphtènes) que l'huile de Pensylvanie, un point d'inflammabilité plus élevé (au-dessus de 20°) que le

(1) [En France, les huiles de pétroles lampantes, dont le point d'inflammabilité est inférieur à 35° , ne peuvent être ni vendues, ni livrées à la consommation].

pétrole Standard américain ordinaire. Mais il n'en faut pas conclure que des huiles qui s'enflamment dans l'appareil d'ABEL à une température relativement basse, à 41° par exemple, doivent brûler dans d'autres conditions, par exemple, versées sur une étoffe, etc., à l'approche d'une flamme, dès la température à laquelle elles s'enflamment dans l'appareil d'ABEL. Dans ce dernier, les conditions d'inflammation à l'approche d'une flamme d'allumage sont beaucoup plus favorables que lorsque le pétrole est répandu à l'air libre, comme aussi dans les appareils ouverts, le pétrole s'enflammant à une température beaucoup plus haute que dans les appareils fermés. Enfin, abstraction faite des faits qui précèdent, il y a à considérer que le point d'ignition proprement dit est d'ailleurs encore plus élevé de quelques degrés que le point d'inflammation déterminé dans un appareil, dans l'appareil d'ABEL ou dans un appareil ouvert.

[**Appareil de Granier.** — Cet appareil (fig. 24 et 25) est destiné à déterminer le point d'inflammabilité, ainsi que le poids spécifique des huiles minérales. Il comprend un densimètre protégé par un support spécial, avec lequel on l'introduit dans une éprouvette, et l'appareil à point d'inflammabilité proprement dit. Ce dernier se compose d'une petite cuve en laiton munie de deux tubes, l'un au centre de l'appareil et l'autre latéralement. Le tube central contient la mèche, l'autre sert d'indicateur de niveau. Sur cette cuve se rabat un couvercle à charnière, muni d'une tubulure pouvant se fermer avec une petite plaque percée d'une ouverture destinée au passage de la flamme. Près de la charnière, se trouve une seconde tubulure garnie de liège, dans laquelle on introduit un thermomètre.

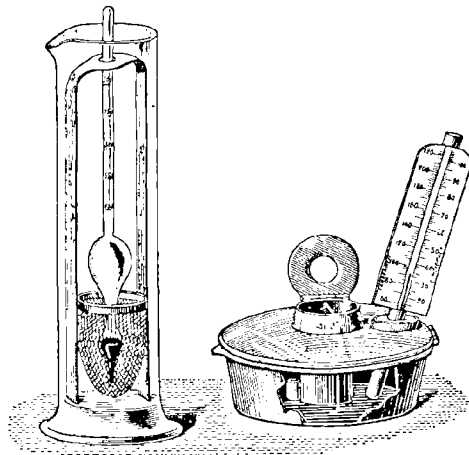


Fig. 24 et 25. — Appareil de Granier.

Pour se servir de l'appareil, on remplit l'éprouvette avec l'huile à essayer et on lit à quelle division du densimètre se produit l'affleurement. Ce chiffre exprime le poids spécifique. Pour déterminer le point d'inflammabilité, on ouvre le couvercle, on s'assure que la mèche repose bien jusqu'au bas du tube central et n'en dépasse la tête que juste pour être allumée, et seulement d'un millimètre ; on verse ensuite doucement l'huile à essayer sur le milieu de la mèche, jusqu'à ce que débordant du porte-mèche elle arrive dans la cuvette à la hauteur du petit tube déversoir latéral, qui règle ainsi une quantité égale de liquide pour toutes les expériences. On ferme le couvercle ainsi que la petite plaque inférieure ; on introduit le thermomètre. Comme mesure de précaution, il faut toujours avoir soin d'appliquer au ras de l'orifice de la petite plaque une allumette enflammée, parce que, dans le cas où le liquide contenu dans l'appareil serait de l'essence très volatile, il prendrait feu instantanément et continuerait de brûler avec une petite flamme qu'il faudrait éteindre en soufflant dessus, après constatation. Dans le cas où le liquide, sans être aussi volatil que de l'essence, dégagerait des vapeurs inflammables à une température inférieure à celle du lieu dans lequel on opère, l'approche de l'allumette suffit pour produire une assez forte explosion qui éteint le tout.

Ces premiers essais n'ayant produit ni flamme, ni explosion, cela prouve que le liquide a besoin d'être chauffé ; on rejette alors la plaque de côté et on allume la mèche de l'appareil. Il faut avoir soin de ne pas remuer l'instrument et d'éviter tout courant autour de lui. La flamme chauffe, par la conductibilité du métal, l'huile à essayer et développe les gaz qu'elle tient en suspens. Ceux-ci, au fur et à mesure que la chaleur augmente, se répandent dans la partie vide de l'appareil, prennent feu au contact de la flamme et produisent une légère explosion, qui éteint le tout. On lit alors le thermomètre, qui indique la température de l'huile au moment de l'inflammation de ses gaz.

Un pétrole bien rectifié pour un éclairage parfait et inoffensif doit avoir une densité de 800 et ne s'enflamme qu'à une température supérieure à 35°, minimum exigé par la loi, en France. Dans les mêmes conditions l'huile de schiste est à la densité de 815.]

[**Appareil de Luchaire.** — Cet appareil (fig. 26) comprend : un

brûleur à gaz H et un support enveloppe A pour ce dernier ; une capsule C destinée à recevoir l'huile à essayer et B un récipient contenant le liquide par l'intermédiaire duquel C doit être chauffée ; un couvercle sur lequel se trouve le support G du thermomètre F, ainsi qu'une petite cheminée d'appel et deux trous d'aération ; un support

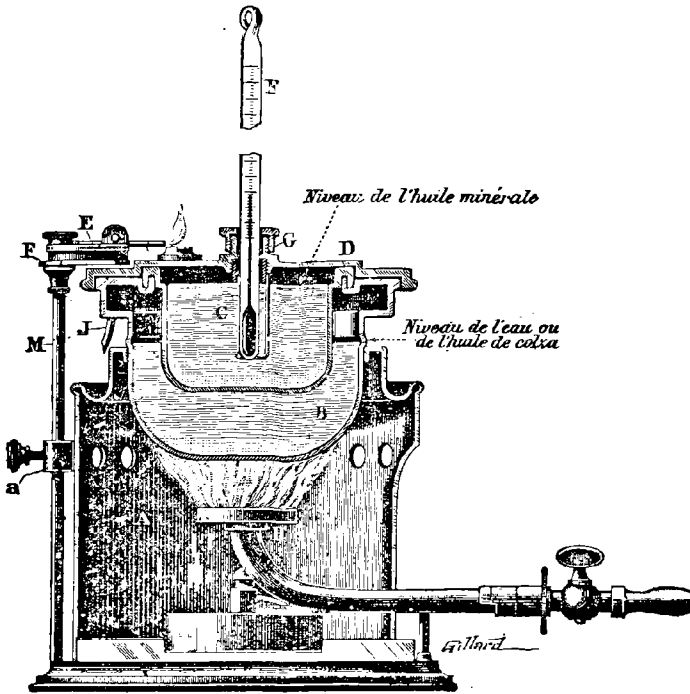


Fig. 26. — Appareil de Luchoire.

mobile M à pivot, dont la gaine *a* tient au support A ; enfin, une lampe-veilleuse mobile sur la plaque F du support M. L'appareil peut servir pour les huiles d'éclairage et de graissage.

Pour faire un essai, on met dans le récipient B le liquide destiné à chauffer la capsule, soit de l'eau pour les essais d'huile d'éclairage s'enflammant au-dessous de 90°, soit de l'huile de colza pour l'huile de graissage s'enflammant entre 100 et 350°. On verse ensuite l'huile à essayer dans la capsule C, jusqu'au niveau indiqué en pointillé sur la figure, on place ensuite le couvercle D, en appuyant dessus et en le faisant tourner jusqu'à ce que la petite cheminée d'appel soit placée au-dessus de la mèche de la veilleuse E, il reste alors un vide

de 1 centimètre de hauteur, au commencement de l'opération, entre le niveau de l'huile et le couvercle. On emplit la veilleuse E d'huile de colza, puis on allume la lampe de chauffage H et la veilleuse en donnant peu de flamme aux deux lampes.

L'expérience a montré que les essais faits trop rapidement donnent des différences sensibles comparativement à ceux qui sont conduits lentement. Pour les huiles d'éclairage, il est bon de ne chauffer qu'à raison de trois degrés par minute. Il faut éviter absolument les courants d'air qui faussent les résultats. L'air agité pourrait faire pression sur les deux trous d'aération du couvercle et les vapeurs inflammables seraient projetées trop tôt sur la flamme de la veilleuse. Peu d'instants avant que l'explosion se produise, la flamme de la veilleuse éprouve un petit vacillement, qui ne dure que quelques secondes et qui doit faire redoubler d'attention, puis l'explosion a lieu ; elle éteint ordinairement la flamme de la veilleuse, surtout si cette flamme a peu de volume.

Le degré indiqué par le thermomètre au moment de l'explosion donne le point éclair ou le degré auquel les huiles minérales dégagent des vapeurs inflammables. Dans le cas de plusieurs opérations successives, il faut avoir soin de refroidir l'appareil et de bien l'essuyer, de façon que les essais soient faits en partant de la même température.]

[Appareil du Laboratoire d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers. — Dans les appareils construits pour la détermination du point d'inflammabilité des huiles ou des essences de pétrole, on rencontre généralement deux défauts, l'échauffement est trop rapide et il se fait irrégulièrement dans la masse soumise à l'essai, de sorte que les expériences successives ne sont pas concordantes. DÉMICHEL a essayé de corriger ces défauts dans l'appareil qu'il a construit pour le Laboratoire d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers.

Cet appareil se compose d'un bain-marie en fonte de grande capacité relativement au volume à étudier. Il est chauffé au gaz et placé dans une enveloppe métallique qui concentre la chaleur fournie par le brûleur. Celui-ci est un bec Bunsen à une ou plusieurs flammes, selon les besoins, surmonté d'une toile métallique qui

s'oppose au chauffage trop direct du fond du bain-marie, et écarte les flammes vers les parois latérales. Dans le bain-marie plonge une cuvette en laiton, qui reçoit directement la chaleur du liquide chauffé, eau ou autre liquide approprié. Cette cuvette est fermée par un couvercle en ébonite supportant, en l'isolant par une épaisse couche d'air, une seconde cuvette concentrique à la première, dans laquelle on verse le liquide à essayer. Cette dernière cuvette est fermée à son tour par un autre couvercle en ébonite, sur lequel sont fixées deux pièces métalliques, isolées l'une de l'autre, portant deux bornes à vis de pression servant à amener un courant électrique à l'intérieur par deux conducteurs appropriés. Ceux-ci peuvent recevoir une spirale en fil de platine fin, que l'on porte au rouge par le passage du courant. On peut aussi bien supprimer le fil et faire éclater une étincelle entre les conducteurs. Le couvercle porte, en outre, deux tubulures qui reçoivent, l'une un thermomètre à faible masse, dont on fait plonger le réservoir dans le liquide étudié, l'autre un agitateur à palettes, qui permet de mélanger les couches liquides et d'uniformiser la température. Enfin, ce même couvercle porte deux clapets montés à charnières très mobiles. Lorsque l'inflammation de la vapeur se produit, ces clapets sont brusquement soulevés et l'observateur est ainsi averti du phénomène produit dans l'intérieur de l'appareil, et il lit à ce moment la température indiquée par le thermomètre.

Pour faire l'expérience, on chauffe et l'on observe de temps à autre la température du liquide après avoir agité celui-ci. Lorsque le thermomètre approche du point auquel on suppose que l'inflammation doit se produire, on surveille plus attentivement la marche de la température et l'on fait passer le courant dans les conducteurs, mais toujours après avoir agité le liquide. Afin que les expériences successives soient bien comparables, il est nécessaire d'employer toujours le même volume de liquide pour que son niveau soit à une distance constante du fil de platine. Il est généralement important de descendre le thermomètre de façon que son réservoir soit toujours entièrement plongé dans le liquide. En un mot, il convient de reproduire toujours aussi exactement que possible les mêmes conditions expérimentales.]

TABLEAU VI

Réduction du point d'inflammabilité trouvé à une pression barométrique quelconque au point d'inflammabilité lui correspondant à la pression barométrique normale

Pression barométrique en millimètres		Point d'inflammabilité en degrés du thermomètre centigrade																										
650	655	660	665	670	675	680	685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785	
15,5	15,6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	19,0	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9	20,0
16,0	16,1	16,2	16,3	16,4	16,7	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	18,8	19,0	19,2	19,3	19,5	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4	20,5
16,5	16,6	16,7	16,8	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	20,0	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9	21,0
17,0	17,1	17,2	17,3	17,4	17,7	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,4	21,5	21,9
17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,5	21,7	21,9	22,0	22,4
18,0	18,1	18,2	18,3	18,4	18,7	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	22,0	22,2	22,4	22,5	22,9
18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	22,5	22,7	22,9	23,0
19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	23,0	23,2	23,4	23,5	23,9
19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	23,5	23,7	23,9	24,0
20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,7	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	24,0	24,2	24,4	24,5	24,9
20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9	25,0
21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,7	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,9
21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9	26,0

V. Point d'ignition

Le point d'ignition du pétrole est la température à laquelle, lorsqu'on en approche une flamme d'allumage, sa surface prend feu et continue à brûler ; la détermination du point d'ignition peut être effectuée dans l'appareil d'ABEL ouvert. Dans ce but, on opère de prime abord avec le vase ouvert en plongeant dans le pétrole un thermomètre fixé à un support et approchant de degré en degré durant 1—2 secondes une flamme d'allumage de la surface, sans toucher cette dernière ; on peut aussi enlever le couvercle de l'appareil d'ABEL immédiatement après que l'allumage a eu lieu et continuer ensuite l'essai avec une petite flamme de chalumeau. Il faut éviter avec soin de laisser séjourner pendant tant soit peu de temps la petite flamme d'allumage à la surface du pétrole avant le commencement de l'ignition.

Si le point d'inflammabilité est suffisamment élevé, la connaissance du point d'ignition, aussi bien pour le pétrole que pour les autres huiles minérales, offre en général peu d'intérêt. C'est pour cela qu'il ne convient d'effectuer cette détermination que pour s'orienter dans des questions particulières concernant les dangers d'incendie, par exemple, lorsque le point d'inflammabilité est extraordinairement bas.

VI. Distillation fractionnée

Cet essai donne de précieuses indications sur la composition et les qualités réelles d'un pétrole lampant. Il est pratiqué avec l'appareil distillatoire d'ENGLER en verre, décrit à la page 17. D'un pétrole lampant pouvant encore être employé, il doit distiller tout au plus 10 p. 100 au-dessous de 150° et tout au plus 15 p. 100 au-dessus de 300° ; il doit contenir par conséquent au moins 75 p. 100 de fraction de cœur. Le commencement de la distillation ne doit pas être au-dessous de 110°. De grandes quantités de fractions bouillant au-dessous de 300° rendent mauvaise la combustion du pétrole, surtout lorsque les expériences d'ignition ont duré longtemps. Les meilleures sortes d'huiles lampantes contiennent 85—90 p. 100 de fraction de cœur et 5 p. 100 tout au plus de fractions bouillant au-dessus de 300°.

Les prescriptions allemandes relativement à la distillation sont les suivantes :

Le *commencement de l'ébullition* est le point auquel la première goutte de distillatum tombe de l'extrémité du réfrigérant de l'appareil d'ENGLER.

On doit *recueillir* lors de la distillation les fractions bouillant jusqu'à 150°, 150—200°, 200—250, 250—275° et 250—300°. La fraction bouillant au-dessus de 300° doit être déterminée par différence.

Comme point final d'une fraction, on admet le point auquel, après chauffage répété au point de fractionnement, il s'écoule tout au plus six gouttes du tube réfrigérant.

Le fractionnement volumétrique est généralement suffisant ; ce n'est que dans certains cas particuliers qu'il convient de déterminer le poids des produits de la distillation.

Les fractions qu'il s'agit de mesurer doivent naturellement être refroidies à la température de l'appartement.

Outre la détermination des fractions bouillant au-dessus de 300°, celle du résidu non distillable est généralement superflue.

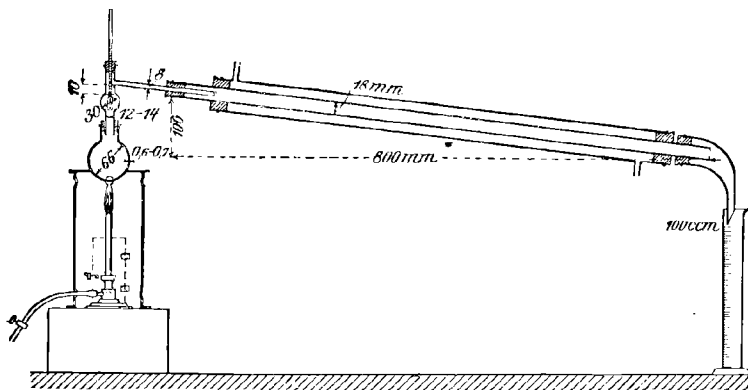


Fig. 27. — Appareil distillatoire.

A la place de l'appareil distillatoire d'ENGLER, WEGER ⁽¹⁾ recommande l'appareil en usage depuis déjà longtemps dans le commerce des benzènes ⁽²⁾. Dans ce dispositif, représenté par la figure 27, la cor-

⁽¹⁾ *Chem. Industr.*, 1904.

⁽²⁾ Cet appareil est construit par R. MUENCKE, à Berlin.

nue est en cuivre. Le réservoir à mercure du thermomètre descend exactement jusque dans le milieu de la boule du chapiteau et pour les analyses exactes il est muni d'une échelle mobile. Avec celle-ci, on fait la distillation sans s'occuper de la hauteur barométrique. On met d'abord dans le vase distillatoire 100 centimètres cubes d'eau distillée, on distille de celle-ci environ 60 centimètres cubes et on fixe exactement le point 100°. Comme récipient, on se sert d'une éprouvette graduée en demi-centimètres cubes. Dans la chaudière, on verse 100 centimètres cubes de l'huile à essayer.

Maintenant, on distille, en indiquant, comme commencement du point d'ébullition, la température à laquelle la première goutte tombe du réfrigérant dans le récipient et l'on dirige la marche de la distillation de façon qu'il passe par minute 5 centimètres cubes (c'est-à-dire deux gouttes par seconde). La distillation est considérée comme finie, lorsque 90 centimètres cubes, ou même avec des produits purs 95 centimètres cubes, c'est-à-dire 90 ou 95 p. 100 sont passés.

VII. Essai du degré de raffinage

a. Détermination de la teneur en soufre. — Depuis qu'on traite pour huile lampante le pétrole brut de l'Ohio contenant beaucoup de soufre, il faut, lors de l'essai du pétrole, s'occuper aussi du dosage du soufre, parce qu'une grande teneur en soufre donne lieu à une odeur désagréable et vicie l'air lors de la combustion du pétrole.

La méthode de dosage du soufre de CARTUS ne peut pas convenir dans ce cas, parce que, même avec les mauvaises sortes de pétrole, la teneur en soufre ne dépasse pas quelques unités pour cent, et c'est pour cela que de grandes quantités de substances sont nécessaires.

Le procédé qu'HEUSSLER et ENGLER ont imaginé, en s'appuyant sur les indications d'ALLEN, est bien plus convenable¹. Ce procédé est également employé sous une forme analogue pour le dosage du soufre dans le gaz d'éclairage. Il repose sur la combustion du pétrole dans une petite lampe, l'aspiration des gaz de la combustion et leur

¹ *Chemiker Zeitung*, 1896, p. 197.

absorption par une solution de brome dans la potasse ou le carbonate de potassium (3 p. 100), solution contenant de l'hypobromite de potassium et décolorée au moyen d'une injection d'air ; l'acide sulfurique formé est ensuite précipité et dosé à l'état de sulfate de baryum.

Le petit réservoir à pétrole A (fig. 28) est muni d'une mèche et d'un porte-mèche. Le verre de lampe B se prolonge par la partie *b* étirée jusqu'au fond de l'absorbeur C, qui est rempli de morceaux de

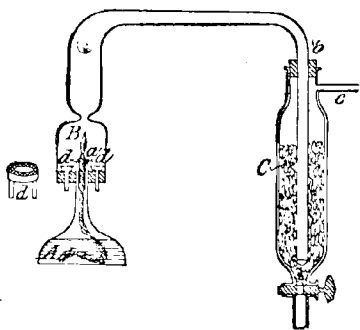


Fig. 28. — Appareil d'Heussler et Engler pour le dosage du soufre dans le pétrole.

verre à peu près gros comme un pois, passés sur un tamis, et de la solution absorbante. Sur le col de C, se trouve le tube *c*, destiné à être relié à un aspirateur ; le tube en U s'adapte dans le col de C à l'aide d'un bouchon formant une fermeture hermétique. Le verre de lampe est fixé sur le col de A au moyen d'un bouchon ; ce dernier est traversé par les pièces métalliques *d, d* (dont l'une est dessinée sur une plus grande échelle à

gauche de la figure), qui sont disposées de façon que l'air aspiré par les deux petits tubes qui les terminent inférieurement se dissémine dans l'espace annulaire et arrive à la flamme, réparti uniformément par la toile métallique fermant supérieurement l'espace annulaire. Le petit réservoir à pétrole contient environ 400 centimètres cubes d'huile et on lui a donné intentionnellement une large section, afin que pendant la combustion, le niveau de l'huile ne varie pas trop et que la combustion se produise uniformément. La petite flamme se trouve à 9 centimètres au-dessus du fond de la lampe.

Le liquide absorbant oxyde d'une façon remarquable l'acide sulfureux des gaz de la combustion, il est facile à obtenir exempt de soufre et on n'a pas à craindre l'attaque du caoutchouc, etc. par formation de vapeurs de brome ; avant leur absorption, les vapeurs ne touchent d'ailleurs que du verre. 20 centimètres cubes de liquide suffisent pour charger le vase à absorption. Le travail avec cet appareil est très simple.

On remplit la lampe A avec l'huile, on pèse, on allume la mèche, on met le verre en place et on aspire l'air avec la vitesse juste suffi-

sante pour que la petite flamme de l'huile brûle sans produire de noir de fumée.

Comme dans les laboratoires, l'air contient fréquemment du soufre, surtout si on y brûle du gaz, on relie en parcs cas les deux petits tubes adducteurs de l'air des pièces *d*, à l'aide d'un petit tube en T, avec une conduite communiquant avec l'air extérieur, de façon à amener de l'air pur à la flamme. En cinq heures, sans qu'il soit nécessaire d'exercer une surveillance particulière, il brûle 10—12 grammes d'huile, quantité suffisante pour tous les pétroles qui n'ont pas une teneur par trop faible. L'expérience terminée, on repèse la lampe (sans son verre), de façon à connaître la quantité d'huile consommée, et on écoule le liquide du vase à absorption en ouvrant le robinet; pour le lavage, on ajoute environ 20 centimètres cubes d'eau, après quoi, on aspire de l'air à travers l'appareil et l'on fait écouler l'eau. Cette dernière opération est renouvelée une ou deux fois. On obtient ainsi en tout 100 centimètres cubes de liquide tout au plus, ne contenant pas plus de 1 gramme environ de sel de potassium. Dans ce liquide, on dose l'acide sulfurique comme à l'ordinaire à l'état de sulfate de baryum. On peut maintenant aspirer dans le vase C du nouveau liquide absorbant et effectuer un autre dosage. Il n'est pas nécessaire pour cela de retirer le verre Bb du vase C.

F. FISCHER¹ a du reste proposé un procédé analogue au précédent pour le dosage du soufre dans l'huile solaire, etc.; dans ce procédé, les gaz de la combustion sont refroidis dans un réfrigérant d'ALLIUM incliné, reposant sur la lampe, et on n'a pas recours à un dispositif pour l'aspiration de l'air.

Le procédé de dosage du soufre d'HEMPEL basé sur la combustion de la substance dans une atmosphère d'oxygène, a été perfectionné et rendu pratique par E. GRAEFE², de façon à pouvoir être aussi appliqué aux huiles brutes, etc.

La substance se trouve, suivant qu'elle est facilement volatile ou non, dans un petit tube fermé avec de la paraffine, ou bien on la fait couler goutte à goutte sur du coton, que l'on place dans un cône en platine perforé, et on la brûle dans un flacon de 6—7 litres rempli

¹ *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1897, p. 302.

² *Zeitschr. f. angew. Chemie.*, 1904, p. 616.

d'oxygène, en l'allumant par l'électricité ou avec un fil incandescent. En faisant couler dans le flacon une solution de peroxyde de sodium à 10 p. 100, on transforme l'acide sulfureux formé à côté de SO^3 en H^2SO^4 . Le contenu liquide du flacon est ensuite précipité par le chlorure de baryum, et le soufre est dosé comme à l'ordinaire à l'état de sulfate de baryum. Le procédé, appliqué avec soin, donne des résultats satisfaisants.

Un bon pétrole lampant ne doit pas contenir plus de 0,02 p. 100 de soufre. Les sortes de pétroles lampants essayées par C. ENGLER et d'autres il y a quelques années, même ceux qui provenaient du pétrole de l'Ohio, qui maintenant est complètement désulfuré, étaient dans ces conditions.

HEUSSLER et DENNSTEDT¹ ont attiré l'attention sur la présence dans le pétrole d'éthers sulfuriques provenant du raffinage du pétrole avec de l'acide sulfurique, et ils considèrent ces éthers comme la cause de la carbonisation des mèches, parce qu'en brûlant ils donnent de l'acide sulfurique.

a. Epreuve de l'acidification. — Un bon pétrole raffiné, agité avec de l'acide sulfurique à 1,73 de densité, doit tout au plus communiquer à l'acide une nuance jaunâtre très faible.

D'après le procédé recommandé par la section de Bakou de la Société technique impériale russe, 100 volumes du pétrole, dont la température ne doit pas dépasser 32°, sont agités pendant deux minutes dans une éprouvette munie d'un bouchon de verre rodé avec 40 volumes de l'acide ; on laisse ensuite l'acide se précipiter dans un entonnoir à séparation, puis on le recueille dans un verre, afin de comparer à l'œil nu sa couleur avec celle d'une couche de même épaisseur de liquides d'un degré de coloration déterminé. Les liquides normaux, qui sont des solutions aqueuses de brun Bismarck différemment concentrées, sont préparés en dissolvant d'abord 0,5 gramme de la couleur azoïque dans un litre d'eau et préparant ensuite dix types. On obtient la marque la plus claire en mélangeant une partie de la solution précédente avec 99 parties d'eau ; cette marque contient par conséquent 0,0005 p. 100 de brun Bis-

¹ *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1904, II, 9.

marck ; la marque 2 renferme deux parties de la solution à 0,5 gramme par litre et 98 parties d'eau ou 0,001 p. 100 de matière colorante et ainsi de suite : la marque la plus foncée se compose de 10 parties de la solution à 0,5 gramme par litre et de 90 parties d'eau, elle a par conséquent une teneur en matière colorante égale à 0,005 p. 100. Suivant la marque de la solution colorée à laquelle correspond la couleur de l'extrait acide, le degré de raffinage du pétrole est désigné par le numéro de la marque. Les solutions aqueuses de brun BISMARCK sont assez inaltérables, si on les conserve dans des flacons bouchés.

On a en outre constaté que l'épuration d'un distillatum de pétrole ordinaire, avec 0,50 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B., suffit pour obtenir un pétrole correspondant à la marque 2, et qu'en augmentant jusqu'à 0,75 p. 100 la quantité d'acide sulfurique employée pour le raffinage, on améliore la marque du pétrole ; une augmentation plus grande de l'addition d'acide reste au contraire sans effet utile. L'examen de différentes sortes de pétrole du commerce a montré que la plupart des produits, soumis à l'épreuve de l'acidité prescrite par la commission, correspondaient aux 8 premières marques ; on a donc considéré la marque 8 comme nombre limite, et les pétroles qui donnent un extrait plus foncé que celui qui correspond à cette marque doivent être regardés comme non marchands.

c. Détermination de l'acide. — Dissous dans un mélange d'alcool et d'éther neutralisés, le pétrole (100 centimètres cubes) doit en présence de phénolphaléine, donner immédiatement une coloration rouge, dès l'addition de la première goutte de solution alcoolique de soude normale décime.

d. Présence de naphtésates et de sulfonates. — On les détermine qualitativement par l'épreuve à la soude. Cette épreuve repose sur ce fait que les sels en question dissous dans le pétrole, lesquels influencent défavorablement la combustibilité, passent, lorsqu'on agite le pétrole avec une lessive de soude, dans la solution alcaline et qu'ils sont séparés de cette solution par des acides minéraux ; elle est pratiquée de la manière suivante :

Dans un ballon de verre de un demi-litre, muni d'un bouchon de

verre rodé, on chauffe à environ 70° au bain-marie 300 centimètres cubes de pétrole avec 18 centimètres cubes de lessive de soude à 2° B (= 1,014 de densité) et ensuite on agite avec soin pendant 1 minute. La lessive déposée dans l'entonnoir à séparation est séparée et après complète clarification ou filtration, si c'est nécessaire, elle est répartie dans plusieurs tubes à essais. A une portion on ajoute ensuite, à l'aide d'un flacon compte-gouttes, de l'acide chlorhydrique concentré en quantité juste suffisante pour colorer en rouge le papier de tournesol ou l'orange de méthyle. Dans la seconde portion de l'extrait alcalin, on fait tomber le même nombre de gouttes et on observe immédiatement après l'acidification, sans perdre le moindre temps, si à travers le liquide le petit texte est encore nettement lisible. S'il en est ainsi, l'échantillon ne contient pas de sels en quantités qui méritent d'être signalées ; dans le cas contraire, il faut déterminer la teneur en cendre du pétrole d'après *e*. Car un résultat défavorable de l'épreuve à la soude n'est pas toujours une preuve de la présence de ces sels. A la suite d'une longue exposition à la lumière, le pétrole par suite de l'action de l'air, devient déjà si acide qu'il donne un résultat défavorable lorsqu'on le soumet à l'épreuve de la soude. Les meilleures sortes de pétrole (même de Water White) soumises à ces influences, non seulement ne donnent pas de bons résultats avec l'épreuve à la soude, mais encore sont altérées dans leur couleur.

e. Détermination de la teneur en cendre. — Cette détermination est effectuée de la manière suivante :

Dans une cornue, par la tubulure de laquelle on verse peu à peu le pétrole au moyen d'un entonnoir à séparation, on distille un demi-litre d'huile, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que 10 centimètres cubes. On écoule ce résidu dans une capsule de platine tarée, on lave avec de la benzine, on évapore et finalement on incinère le résidu restant dans la capsule. Les bonnes sortes de pétrole contiennent tout au plus 2 milligrammes de cendre par litre.

f. Ce que l'on désigne sous le nom de *fracture du pétrole* (*Brechen*) est quelquefois observé lorsque le pétrole a été abandonné à lui-même pendant longtemps et cela consiste dans la présence de sulfate de sodium ou de sulfonates, qui sont séparés par filtration et ensuite soumis à un essai.

VIII. Teneur en carbures

D'après les recherches de G. KRÄMER et BOETTCHER et de plus récentes expériences de M. WEGER¹, la teneur en hydrocarbures non saturés, ou solubles dans l'acide sulfurique concentré, déterminée d'après la page 38, est une donnée importante pour se rendre compte de la qualité d'une huile lampante. Les hydrocarbures nommés communiquent à la flamme une coloration rouge particulière et ils sont surtout abondants dans le pétrole de Galicie et de Roumanie.

IX. Essai de combustion et détermination du pouvoir éclairant

Il est convenable d'effectuer les expériences de combustion sur un photomètre de BUNSEN avec prisme de LUMMER et BRODHUN, tel qu'il est prescrit officiellement par l'Association allemande des industries du gaz et de l'eau pour l'essai du gaz d'éclairage.

a. Disposition du photomètre. — Pour mesurer le pouvoir éclairant du pétrole et d'autres huiles lampantes, on emploie dans l'Office royal d'essais le grand banc photométrique de précision de l'Institut impérial physico-technique². Deux tubes en acier, recouverts d'ébonite (fig. 29), sont montés l'un à côté de l'autre sur trois chevalets en fonte et supportent trois chariots I, II, III, roulant sur trois galets. Les chariots sont pourvus chacun d'un tube en acier, que l'on peut faire mouvoir verticalement au moyen du pignon T et peuvent être fixés par la vis de serrage *t*. Sur les tubes d'acier sont placées la lampe normale N (lampe à acétate d'amyle d'HEFNER), la tête du photomètre d'après LUMMER et BRODHUN L B (dite tache grasse optique) et la source lumineuse à mesurer L. Chacun des chariots est pourvu d'un dispositif de serrage et d'un index, avec lequel on lit sa position sur une graduation en millimètres de 2,5 mètres de longueur. Les écrans B, B, en tôle d'aluminium, recouverts de velours noir, font qu'il n'y a que la lumière partant de L et de N qui arrive sur L B.

La mesure est effectuée de la manière suivante: Le chariot portant la tête photométrique L B est déplacé jusqu'à ce que l'éclat de la lumière

¹ *Chem. industr.*, 1905, p. 24.

² Le banc photométrique est fourni par SCHMIDT et HAENSCH, à Berlin. Dans les laboratoires des fabriques, on emploie en général l'instrument plus simple et moins coûteux de ELSTER WEBER, ou d'autres.

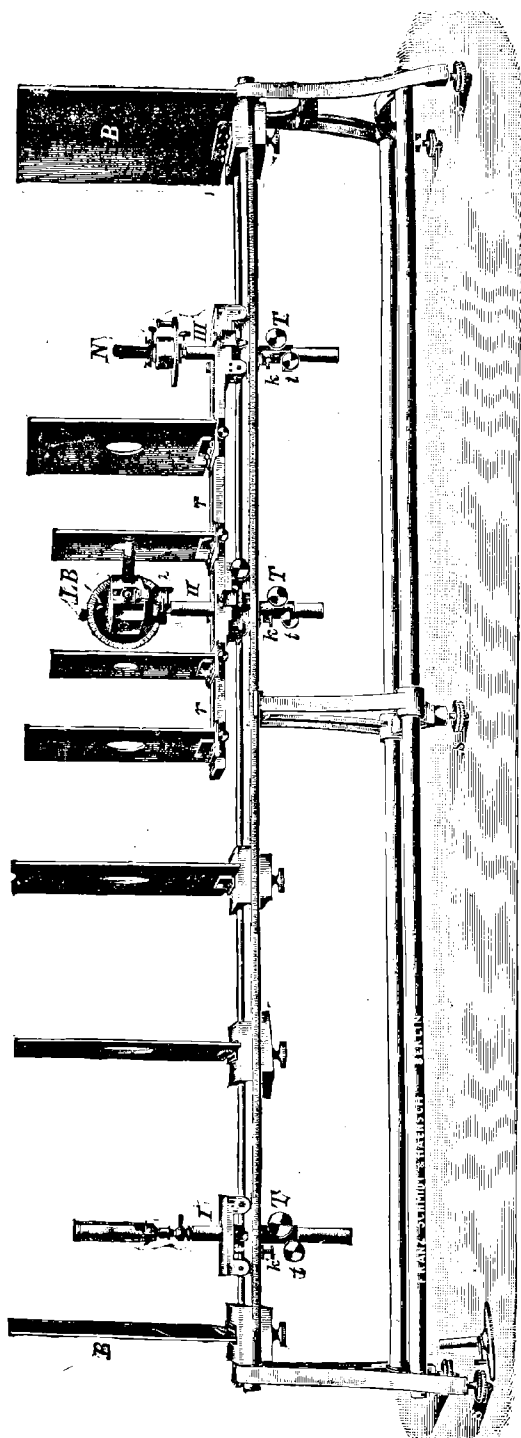


Fig. 29. — Photomètre de Lummer et Brodhun.

venant de N et de L soit le même dans LB. (Une disposition optique permet de comparer très exactement l'éclat dans LB). Après avoir lu, sur l'échelle des millimètres, les distances N—LB et L—LB, on se sert pour le calcul de l'intensité de la source lumineuse de la formule :

$$\frac{L}{N} = \frac{(L - LB)^2}{(N - LB)^2},$$

mais comme $N = 1$, on a :

$$L = \frac{(L - LB)^2}{(N - LB)^2}.$$

b. Règles pour l'exécution des essais photométriques du pétrole. — Il faut, pour l'exécution des essais du pétrole, suivre les règles suivantes ¹ :

(¹) Voyez aussi EGER, *Die Destillationsproducte der Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl*, in *Chem. Revue*, 1898, p. 84, ainsi que POST et NEUMANN, *Traité d'analyse chimique, appliquée aux essais industriels*, 2^{me} édit. française, par L. GAUCIER, t. I, p. 361.

1. *La construction de la lampe* dans laquelle le pétrole brûle exerce de l'influence sur le pouvoir éclairant et la combustibilité de la matière. La manière dont se produit l'afflux de l'air, la hauteur de l'étranglement du verre au bord du brûleur, la forme du verre, la nature de la mèche, etc. ont une influence plus ou moins grande sur le résultat de la mesure photométrique. On doit donc autant que possible, lors de l'essai relatif à la combustibilité, choisir la construction de lampe qui doit être employée dans la pratique pour la combustion du pétrole à essayer, et dans les essais comparatifs principalement les sortes de pétroles à essayer doivent toujours être brûlées dans la même espèce de lampe. Si l'on doit se servir d'une mèche neuve, il faut avant l'essai la faire tremper pendant une nuit dans le pétrole.

Les lampes employées pour les essais sont toujours pourvues de *réservoirs à huile aussi larges que possible*, afin que la différence de hauteur entre le bord du brûleur et le niveau de l'huile varie aussi peu que possible pendant la combustion.

Comme lampe d'essai, on emploie généralement un brûleur rond de 14 millimètres. — Pour les huiles qui pour bien brûler ont besoin d'un grand afflux d'air, comme, par exemple, les huiles de Galicie et de Russie riches en naphte, on emploiera avec avantage le brûleur Kosmos (SCHUSTER et BEER).

2. *Réglage à la hauteur de la flamme.* — Quelques sortes de pétrole, principalement le pétrole Nobel russe, ont besoin pour le développement complet de leur pouvoir de combustion, au début de celle-ci, que la flamme n'ait qu'une faible hauteur. Dans les cinq premières minutes, la hauteur de la flamme doit être réglée de façon qu'elle atteigne à peu près l'étranglement du verre ; on augmente ensuite peu à peu sa hauteur dans le premier quart d'heure jusqu'à ce qu'elle soit devenue aussi haute que possible, c'est-à-dire jusqu'à ce que, en élevant de nouveau la flamme, celle-ci devienne vacillante ou fuligineuse. La hauteur de l'étranglement du verre doit être choisie ou le verre doit être placé de façon que la flamme ayant atteint son développement complet on obtienne le maximum de pouvoir éclairant.

3. *Les mesures de l'intensité lumineuse* ne commencent que lorsque la flamme a été amenée à sa hauteur maxima et lorsqu'elle a brûlé pendant plusieurs heures (2 ou 3 heures). Lorsqu'il s'agit de

déterminations exactes, on recommence les mesures au bout de 4, 5, 6 heures ou plus.

La combustibilité défectueuse de maintes sortes de pétrole, principalement de ceux avec une teneur élevée en fractions bouillant au-dessus de 70°, ne se montre ordinairement qu'à la suite d'une longue combustion ; avec des pétroles offrant une pareille défectuosité, l'intensité lumineuse diminue considérablement après plusieurs heures de combustion.

Après l'exécution de chaque mesure, il ne faut pas ramener la flamme à sa hauteur primitive, c'est seulement un quart d'heure avant la première mesure qu'elle doit être encore une fois établie à la hauteur primitive.

4. On détermine en général *la consommation de pétrole* en pesant le réservoir à huile avant le commencement de l'expérience de combustion et après que celle-ci est achevée ; ce n'est que lorsqu'il s'agit d'essais très exacts que l'on effectue cette détermination après chaque mesure photométrique. Indépendamment de l'intensité lumineuse moyenne et de la consommation totale, on indique aussi la consommation par bougie-heure et l'on observe en même temps la hauteur et le poids de la portion de mèche carbonisée. On note également l'observation que l'on a pu faire relativement au dégagement d'une odeur par le pétrole en combustion.

5. Lorsqu'il s'agit d'un *essai plus approfondi* d'un pétrole, on peut, par une épreuve de distillation de la partie du pétrole qui, après la combustion de la moitié de l'huile, reste dans la lampe, juger de l'uniformité de composition de l'huile avant et après la combustion.

6. Comme *unité de lumière*, on emploie dans les expériences de combustion la lampe à acétate d'amyle d'HEFNER-ALTENECK, dont la flamme est réglée à la hauteur prescrite. Le laboratoire doit être ventilé avec soin, afin que l'émission de lumière de cette lampe reste constante. Lorsqu'on dispose d'un courant électrique et des appareils de mesures nécessaires, on emploie comme normale une lampe électrique à incandescence, dont l'intensité en bougies est comparée de temps en temps avec la lampe d'HEFNER¹.

¹ Cela a lieu, par exemple, dans le bureau d'essais mentionné précédemment.

7. *Sans expériences de combustion pratiques*, des essais chimiques et physiques — dans les limites d'ébullition normales du pétrole — ne peuvent renseigner sur la combustibilité que si l'on est certain de la provenance du pétrole.

8. *Exemples* : Avec un brûleur *Stobwasser*, de 14 millimètres, un pétrole Water-White américain donna, au bout d'une heure de combustion, 18,8 bougies HEFNER d'intensité lumineuse et au bout de trois heures, 18,7 bougies. Les intensités lumineuses correspondantes étaient pour le pétrole NOBEL du Caucase 14,9 et 14,7 bougies HEFNER.

Avec un brûleur rond réforme breveté, le pétrole Water-White donna 21,7 et 21,3 bougies HEFNER et le pétrole Nobel 18,2 et 18,2 bougies HEFNER. La consommation par heure et par bougie HEFNER s'élevait pour le pétrole Water-White, avec le brûleur Stobwasser, à 2,81, avec le brûleur réforme breveté à 2,71, pour le pétrole Nobel à 2,24 et 2,90. Il est à remarquer que le Water-White est beaucoup plus cher que le pétrole Nobel et que ce dernier est plus concurrencé par le pétrole Standard ordinaire américain.

X. Solubilité dans l'alcool absolu

Le pétrole lampant est facilement soluble à la température ordinaire dans le double de son volume d'alcool absolu, généralement aussi dans des quantités d'alcool encore moindres. D'après AISINMAN¹, toutes les fractions du pétrole jusqu'au poids spécifique 0,835, c'est-à-dire presque la plupart des sortes de pétroles lampants, se mélangent même en toutes proportions avec l'alcool absolu.

XI. Distinction des huiles minérales naturelles d'avec les mélanges d'huiles raffinées et de résidus

Pour établir cette distinction, RICHE et HALPHEN² emploient le mélange d'alcool et de chloroforme mentionné précédemment (p. 29), car ils ont constaté que les pétroles bruts exigent pour se dissoudre une quantité de ce mélange plus grande que les fractions de même densité qu'on peut en extraire par distillation, comme le montre le tableau suivant emprunté aux mémoires de ces chimistes :

¹ *Dingl. Jour.*, CLXCVII, Heft. 2 (1895), et *Chem. Revue*, 1897, Heft 12 et 13.

² *Journal de pharmacie et de chimie*, 5^e série, XXX, 289.

Nature du pétrole	Densité	Nombre de cm ³ de liqueur chloroforme-alcoolique employés pour dissoudre 4 gr. du produit à essayer	Nombre de cm ³ de liqueur chloroforme-alcoolique employés pour dissoudre 4 gr. de la fraction extraite par distillation de l'échantillon à essayer et ayant le même poids spécifique que celui-ci ¹	
<i>a. Pétroles bruts</i>				
Pétroles russes	de M. Boulfroy, sans indication	851	plus de 15	6,8
	de Balahkany.	871	» » 15	9,8
	de Batoum.	877	» » 15	10,2
<i>b. Pétroles raffinés et mélanges de raffinés et de résidus</i>				
Pétroles russes	Raffiné russe de M. Boulfroy	820	4,6	4,3
	Raffiné de Balahkany.	829	4,6	4,3
	Distillatum de pétrole de Batoum	230	4,2	5,0
	Distillatum de pétrole russe + 10 p. 100 de résidus	822	4,2	4,3
<i>a. Pétroles bruts</i>				
Pétroles américains	Huile brute moyenne de Pennsylvanie	790,4	plus de 15	5,7
	Huile brute de Washington.	791,6	» » 15	6,4
	Huile brute de Mac Donald	795,4		
	Huile brute de la Standard Oil Cy, usine Whiting	822,6	» » 15	7,0
<i>b. Pétroles raffinés et mélanges de raffinés et de résidus</i>				
Pétroles américains	Luciline.	770	5,4	5,6
	Standard White.	801	5,6	5,6
	Mélange de :			
	1/10 d'huile lourde à	878	786	6,0
1/10 d'essence à	710			
8/10 de pétrole lampant à	800			

¹ Au lieu de s'astreindre à chercher à obtenir un fractionnement ayant juste la même densité que le produit brut, on détermine le nombre de cm³ de liqueur chloroforme-alcoolique que nécessitent les deux fractionnements consécutifs dont les densités sont telles que l'une soit plus faible et l'autre plus forte que la densité du produit brut à examiner et on calcule le nombre de cm³ qu'aurait exigé le fractionnement dont la densité aurait été la même que celle du produit.

Une huile brute pèse, par exemple, 788; le dixième fractionnement de cette huile pèse 784 et exige 5,1 cm³ de liqueur chloroforme-alcoolique. Le onzième fractionnement pèse 794 et exige 6,2 cm³ de liqueur, on en conclut qu'une différence de densité de 794 - 784 = 10 correspond à une différence de 6,2 - 5,1 = 1,1 cm³, d'où une différence de 788 - 784 = 4 correspond à une différence de $\frac{1,1 \text{ cm}^3 \times 4}{10} = 0,44$. Le fractionnement à 0,788 aurait donc exigé 5,1 cm³ + 0,44 = 5,54 cm³ de liqueur chloroforme-alcoolique.

D. HUILES A DÉGRAISSER EXTRAITES DU PÉTROLE BRUT

Définition et principales qualités requises

On emploie généralement comme huiles de dégraissage, les fractions du pétrole brut bouillant entre 100 et 150° environ ou celles dont le point d'ébullition est entre 200 et 250° environ et qui ne doivent pas être mêlées aux produits de plus de valeur (huile lampante, huile de graissage); il y a cependant dans de nombreux cas des divergences aussi bien au-dessous qu'au-dessus avec les limites d'ébullition mentionnées. Parmi les premiers produits analogues aux benzines, il s'en trouve souvent, par exemple, qui, comme la benzine de pétrole ordinaire, commencent à bouillir dès la température de 70°.

Suivant leurs limites d'ébullition, les huiles de dégraissage sont solubles en toutes proportions dans l'alcool absolu ou seulement dans le double de leur volume d'alcool. Les produits qui sont purs des limites des huiles de graissage ne sont solubles que dans une faible proportion dans 2 volumes d'alcool absolu.

Suivant les besoins des différentes industries, suivant l'usage particulier auquel elles doivent être employées, les conditions que doivent remplir les huiles de dégraissage relativement au degré du danger d'incendie, à la couleur, etc. sont différentes. Le prix des huiles de dégraissage étant peu élevé, c'est à peine s'il peut être question de falsifications de ces huiles avec d'autres huiles; du reste, les recherches relatives à ce point pourraient être effectuées comme il est dit à propos de la benzine, de l'huile de graissage, etc. Le poids spécifique des huiles de dégraissage est déterminé, comme celui des autres produits du pétrole, avec des aréomètres étalonnés légalement. On détermine le point d'inflammation à l'aide de l'appareil d'ABEL ou de celui de PENSKY-MARTENS, qui sera décrit à propos des huiles de graissage, suivant que les produits sont facilement ou difficilement combustibles. Les autres essais qui pourraient être nécessaires pour l'établissement de l'identité du produit, relativement à des conditions de livraison déterminées ou à des prescriptions

concernant le transport, sont effectués d'après les méthodes usitées pour les autres huiles minérales.

Nous voulons parler de la détermination du point de combustion, du degré de fluidité, etc. Le point d'inflammation des huiles de dégraissage bouillant au-dessus de 200°, qui sont celles que l'on rencontre le plus fréquemment, se trouve, suivant les limites d'ébullition, entre 70 et 155° à l'appareil de PENSKY (quelquefois à 38°); toutefois, dans la majorité des cas il est au-dessus de 100°, et entre 80 et 162° dans le creuset ouvert. De 12 huiles de dégraissage essayées au point de vue des dangers d'incendie, 2 seulement bouillaient au-dessus de 100°. Les points d'inflammabilité de ces huiles étaient naturellement beaucoup au-dessous de 0°.

E. HUILES A GAZ EXTRAITES DU PÉTROLE BRUT

I. Définition et principales qualités requises

Les huiles servant pour la production du gaz sont traitées pour gaz d'huile dans des cornues chauffées au rouge. Elles peuvent être extraites, non seulement de tout pétrole brut, mais encore du goudron de lignite analogue à ce dernier et du goudron d'huile de schiste. La couleur de ces huiles varie du jaune clair au jaune brun, elles sont très fluides et elles se trouvent sur les limites entre le pétrole lampant et l'huile de graissage, leur point d'ébullition est par conséquent entre 200 et 300°. Elles sont généralement en majeure partie solubles à la température de l'appartement dans le double de leur volume d'alcool. Les huiles à gaz à point d'ébullition plus bas, que l'on rencontre quelquefois, sont comme le pétrole facilement solubles dans le double de leur volume d'alcool.

TABLEAU VII
Conditions de livraison du pétrole aux chemins de fer de l'Etat allemand

Etat	Caractères extérieurs	Poids spécifiques à 20° X 1000	Résistance au froid	Point d'inflammation d'après Abel en degrés centigr.	Autres propriétés
Prusse 1903	Clair, limpide comme de l'eau, sans odeur de naphte ou de pétrole brut	Américain : 792 — 807. Russe : jusqu'à 832	—	Au-dessus de 23°	Parfaitement raffiné, brûlant avec une flamme blanche ni fuligineuse, ni odorante
Bavière 1903	Clair, légèrement jaunâtre, odeur faible	Américain : 790 — 800. Russe (à 15°) jusqu'à 835	—	Américain au-dessus de 24°. Russe au-dessus de 28°	Parfaitement raffiné, brûlant avec une flamme claire, ni fuligineuse ni odorante, pas de produits de distillation au-dessus de 100°, au-dessus de 300° pour le pétrole russe moins de 4 0/0, pour l'américain moins de 10 0/0. Au bout de 6 heures de combustion, la mèche ne doit produire aucune croûte ou seulement une croûte très mince; au bout de 10 heures l'intensité lumineuse doit offrir des variations de 2 à 4 bougies tout au plus.
Saxe 1902	—	—	Américain à — 15° C. Russe à — 21° C, fluide et limpide	Au-dessus de 21°	Par et brûlant sans odeur dans des lampes appropriées
Wurtemberg 1904	Clair, blanc ou légèrement jaunâtre odeur faible	Américain : Jusqu'à 800. Russe : jusqu'à 830 (à 15°)	—	Américain au-dessus de 23°. Russe au-dessus de 26°	Pur, exempt d'acide, avec l'acide sulfurique à 1.53, coloration seulement jaune clair, sans devenir plus foncé, élévation de température 2° tout au plus, pas de fractions bouillant au-dessus de 90° et peu d'unités 0/0 bouillant au-dessus de 300°.
Bade 1904	Clair, odeur faible	Jusqu'à 830 (à 15°)	—	Au-dessus de 26°	Parfaitement raffiné, brûlant avec une flamme non fuligineuse, sans odeur, tranquille, sans résinifier la mèche; après une combustion de 6 heures aucune croûte de charbon, ne jaunissant pas au bout d'un certain temps de conservation conservant sa combustibilité et son pouvoir éclairant Epreuve à la soude.
Provinces impériales	Clair	790 — 820	—	Au-dessus de 23°	

TABLEAU VII a
Conditions de livraison de l'huile de dégraissage aux chemins de l'Etat allemand

Maître	Etat	Caractères extérieurs	Poids spécifique à 20° X 1000	Résistance au froid	Point d'inflammabilité, O = creuset ouvert, P = Pensky, A = Abel	Autres propriétés
	Prusse 1903	Limpe, claire, odeur faible	800-850	—	A au-dessus de 30°	Exempte d'acide, de résine, de matière grasse et d'eau, ainsi que d'autres impuretés, elle doit bien dissoudre les huiles et les saletés et elle ne doit pas attaquer les vernis.
Huile à dégraisser (pour le nettoyage d'organes de machines vernis ou polis)	Bavière 1903	Limpe, jaune citron ou jaune d'or	853-860 (45°)	—	P au-dessus de 50°	Ne doit pas attaquer les couleurs et les vernis, ni laisser de taches sur les tissus; ne doit pas incommoder les organes de la vue et de l'odorat. Viscosité au dessous de 1,45 (eau à 4° = 1); ne doit pas contenir d'impuretés mécaniques; ne doit pas avoir de produits de distillation au-dessous de 100° et doit contenir de ces produits, bouillant à 200° au moins 95 9/10. Doit avoir été préparée avec du goudron de lignite.
	Saxe 1903	—	—	—	—	Ne doit pas être caustique; doit être sans acide et douce. Doit dissoudre rapidement l'huile de graissage et les saletés; ne doit pas présenter de danger pour le feu; ne doit pas avoir d'odeur nuisible à la santé et gênant les ouvriers; lors du nettoyage d'organes de machines chauds ne doit produire ni douleurs de tête, ni inflammation des conjonctives.

TABEAU VII a (suite)
Conditions de livraison de l'huile de dégraissage aux chemins de l'Etat allemand

Matière	Etat	Caractères extérieurs	Poids spécifique à 20° X 1000	Résistance au froid	Point d'inflammabilité, O = creuset ouvert, P = Pensky, A = Abel	Autres propriétés
Huile à dégraisser (pour le nettoyage d'organes de machines vernis ou polis)	Wurtemberg 1904	Limpide, jaune d'or	—	— 2° claire et fluide	—	Doit être exempte d'huile de goudron de houille et d'eau, ne doit pas attaquer les couleurs et les vernis, ni laisser de taches sur les tissus, ni incommoder les yeux; ne doit pas contenir plus de 1,5 p. 100 d'éléments insolubles, ni laisser de résidu de distillation; ne doit pas donner de produits de distillation au-dessous de 130° et au-dessus de 200°.
	Bade 1904	Jaune clair, aucune odeur désagréable	—	— 2° claire et fluide	—	Doit être exempte d'acide et d'huile de goudron de houille, de graisse, d'huile grasse, d'eau, ni laisser de résidu de distillation; ne doit pas donner de produits de distillation au dessous de 130° et au-dessus de 300°; au-dessous de 250° doit donner au moins 50 vol. p. 100 de distillatum.
	Provinces impériales 1903	Jaune claire	850-875 (15°)	— 10° fluide	O au-dessus de 60°	Doit être jaune clair

Le poids spécifique, les limites d'ébullition, le point d'inflammation de ces huiles sont déterminés d'après les méthodes précédemment décrites en vue de l'obtention d'indications générales sur leur caractère ou pour le contrôle de leur identité.

II. Détermination de leur valeur au point de vue de la fabrication du gaz

Comme c'est à peine s'il peut être question de la recherche des falsifications des huiles à gaz, on se rend compte de leur valeur surtout en déterminant leur rendement en gaz et l'intensité lumineuse du gaz produit. On se sert dans ce but de petites usines d'essai, dont l'installation exige, il est vrai, une dépense assez considérable, et c'est pour cela qu'on n'y a recours que dans les grandes fabriques et d'autres instituts pourvus de grandes installations d'essai. Afin de pouvoir déterminer également la valeur d'une huile pour la fabrication du gaz avec les faibles ressources dont on dispose dans un laboratoire, WERNECKE a construit il y a quelque temps, pour le but en question, un appareil de laboratoire, dans lequel on détermine le rendement en gaz et en goudron de 100 centimètres cubes d'huile. Cet appareil (fig. 30) a été essayé par HELFERS, qui a trouvé qu'il remplissait parfaitement le but pour lequel il était construit. L'opinion d'ELFERS a été confirmée par différents praticiens de l'industrie des huiles minérales, par EISENLOHR, par exemple. Cependant, d'autres techniciens notables de l'industrie en question le considèrent comme peu convenable, parce que les rendements en gaz et en goudron déterminés avec cet appareil, ainsi que les qualités du gaz produit ne correspondent pas exactement aux résultats obtenus en grand. Il faut donc encore attendre que d'autres opinions aient été émises et qu'il ait été publié des indications relatives aux résultats de son emploi.

Le travail avec l'appareil est conduit de la manière suivante : L'huile à essayer est versée dans l'alimentateur d'HOFMANN *s* et de là l se rend, par le cylindre de verre *i* et le tube en U *h*, dans la cornue de gazéification *g*. Pour déterminer la quantité d'huile gazéifiée, le dispositif d'alimentation *s i h k* est pesé avant et après l'expérience. La cornue *g* et le séparateur de goudron *oo'* sont également pesés

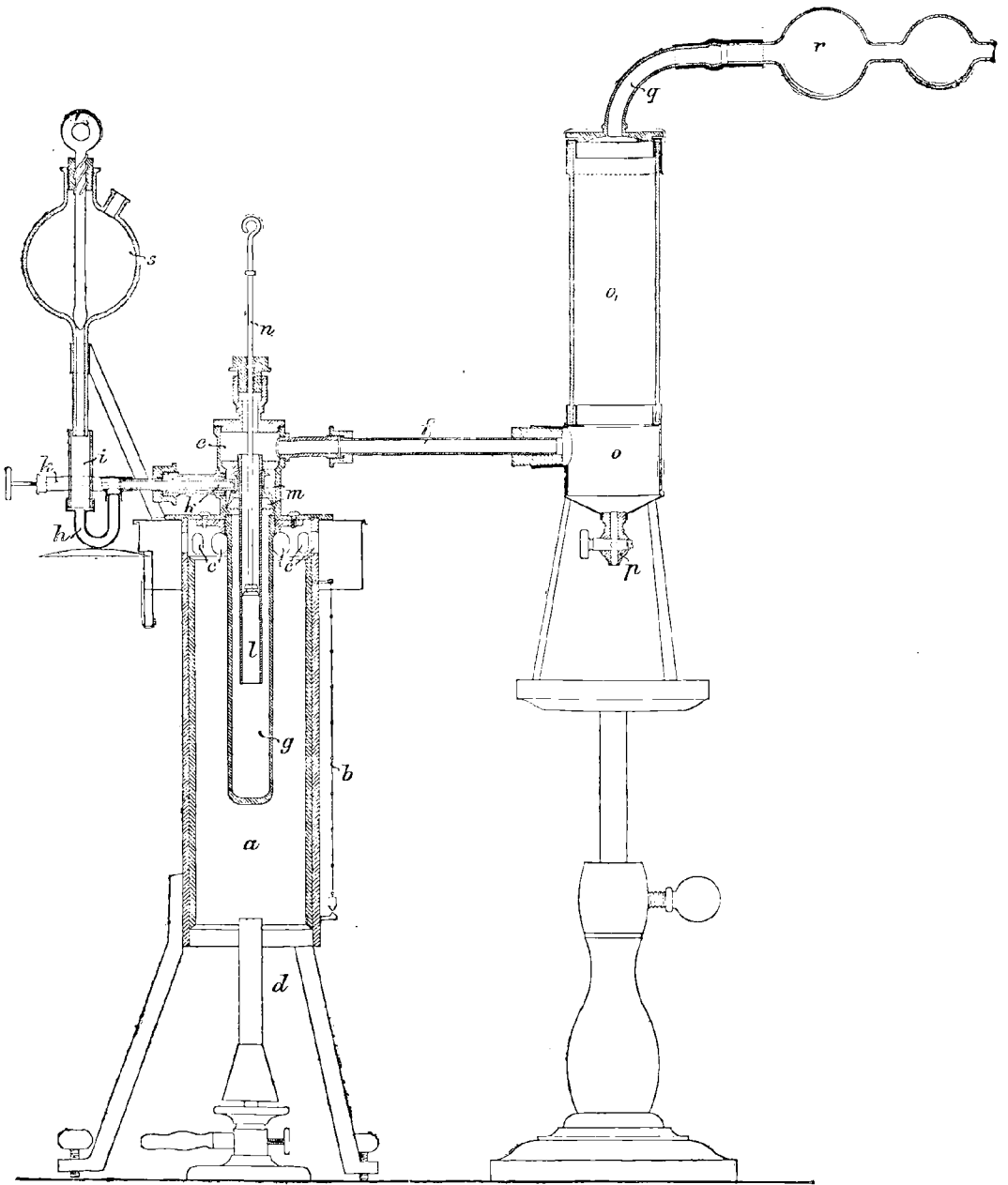


Fig. 30 — Appareil de Wernecké pour la détermination de la valeur des huiles à gaz.

avant et après l'expérience, afin de déterminer la quantité du coke et celle du goudron. Pour obtenir l'afflux goutte à goutte de l'huile sur les parois chaudes de la cornue, on a adapté dans *k* une soupape à broche, qui est réglée à l'aide d'une vis.

Après avoir chauffé au rouge la cornue qui se trouve dans le fourneau au moyen du brûleur *d*, on retire d'abord la broche autant que cela est possible en la dévissant. En tournant la baguette de verre qui se trouve dans l'entonnoir, on règle l'afflux de l'huile de façon que celle-ci se trouve toujours dans le cylindre *i*, dans le voisinage du trait zéro et que pendant l'expérience 10-30 gouttes d'huile soient gazéifiées par minute ; le nombre dépend de la qualité de l'huile et il est déterminé pendant que le cylindre *i* se remplit d'huile jusqu'au zéro. Durant la gazéification, l'afflux des gouttes et le chauffage doivent être aussi réguliers que possible.

Avant de pénétrer dans la cornue, les gouttes d'huile arrivent d'abord sur la cloche de distribution *m*, de laquelle elles s'écoulent sur les parois de la cornue portée au rouge. Le gaz et la vapeur de goudron qui prennent naissance se rendent, par le tube abducteur *f*, dans le séparateur de goudron *oo*, et par *g* dans le tube condenseur *r*. De là, les gaz passent dans le gazomètre, qui sert à les recueillir et à les mesurer.

Les obstructions qui peuvent se produire dans le tube de dégagement *l* de la cornue sont reconnues à l'augmentation de la pression, au niveau de l'huile dans le cylindre *i* ; elles sont détruites à l'aide du racloir *n*, sans qu'il soit nécessaire d'interrompre l'expérience. La gazéification est normale, lorsque le gaz dégagé est brun et que le goudron offre une coloration foncée. Si le gaz est incolore et si le goudron est brun clair, cela indique que la combustion est incomplète.

Le pouvoir éclairant du gaz, calculé pour un rendement moyen de 50 mètres cubes et 100 kilogrammes d'huile, est donné par la formule suivante, dans laquelle A est le rendement en gaz, C le résidu de coke, T la quantité de goudron pour 100 kilogrammes d'huile et L le pouvoir éclairant du gaz déterminé par photométrie :

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50) \times (C + T)}{100}.$$

Si l'on prend comme unité la bougie HEFNER, la formule rapportée à la bougie normale devient :

TABLEAU VIII
Conditions de livraison de l'huile à gaz aux chemins de fer de l'Etat allemand

Matière	Etat	Caractères extérieurs	Poids spécifique à 20° centigrades X 1000	Point d'inflammabilité en degrés centigr. O = récipient ouvert; P = Pensky	Autres propriétés
Huile à gaz pour la préparation de gaz d'huile)	Prusse 1903	Claire, sans dépôt	Jusqu'à 882	—	Doit être exempte d'eau. 100 kilogrammes avec une production de 10 mètres cubes de gaz par heure, doivent donner 54 mètres cubes de gaz, avant, avec une consommation horaire de 25 litres, une intensité lumineuse de 11 bougies normales; ne doit laisser que de faibles résidus lors de la gazéification; teneur en créosote, jusqu'à 2 p. 100.
	Bavière 1903	—	—	—	Teneur en créosote jusqu'à 2 gr; traces de paraffines; la teneur en soufre du gaz ne doit pas dépasser 0,35 gr par mètre cube. 100 kilogrammes d'huile doivent fournir au moins 50 mètres cubes de gaz; avec une consommation horaire de 35 litres au plus, l'intensité lumineuse doit être de 11 bougies normales au moins.
	Saxe 1903	—	—	—	Huile de goudron de lignite foucée (huile à paraffine), doit à 15° ne pas être assez visqueuse pour obstruer les tubes l'amenant aux cornues; 100 kilogrammes d'huile fourniront au moins 50 mètres cubes de gaz avec une intensité lumineuse d'au moins 11 bougies normales.
	Wurtemberg 1904	Jaune brun, odeur faible	830 — 890 (15°)	—	100 kilogrammes d'huile doivent donner au moins 50 mètres cubes de gaz et 40-30 p. 100 de goudron. L'intensité lumineuse, avec une consommation de 25 litres, doit être de 11 bougies normales au moins; ne doit pas contenir d'eau; teneur en créosote 2 p. 100 au plus.
Provinces impériales	—	850 — 890 (15°)	—	Doit être exempte de soufre, de goudron et d'eau; 1 kilogramme doit fournir au moins 500 litres de gaz; teneur en créosote 2 volumes p. 100 au plus; ne doit pas donner de produits de distillation au-dessous de 150°, au-dessus de 250°, tout au plus 25 volumes p. 100; consommation horaire 35 litres; intensité lumineuse 10 bougies normales au moins	
Bade	Dans les conditions de Bade, il n'est rien spécifié relativement à l'huile à gaz.				

$$L_{30} = L + \frac{(A - 50) \times (C + T)}{100} \times 1,2.$$

parce que 1 bougie normale = 1,2 bougies HEFNER.

La formule n'est donc valable que pour une gazéification normale. S'il y a eu distillation, et si le rendement est tombé au-dessous de 45 mètres cubes, ou si par suite d'une décomposition poussée trop loin, le rendement a dépassé 50 mètres cubes, la formule n'est pas applicable.

Description d'un essai de gazéification pratique avec des huiles minérales.

La gazéification a été effectuée dans un four à gaz d'huiles normal, en maçonnerie, de façon à obtenir un produit correspondant exactement aux exigences du consommateur.

Les cornues à gaz étaient munies de couples thermo-électriques de LE CHATELIER, pour que l'on puisse observer la température pendant toute la durée de la gazéification.

Le four et les conduits furent mis en état d'équilibre dans toutes leurs parties par gazéification, au début de l'essai, d'huile de goudron de lignite, et après cette gazéification on fit passer un courant de gaz préparé avec l'huile minérale à essayer, jusqu'à ce qu'on eut acquis la certitude de la présence de ce gaz seul dans toutes les conduites.

La quantité d'huile doit en général suffire pour une gazéification uniforme pendant 60 minutes au moins. Dans le cas présent, elle ne suffit que pour un essai de 40 minutes. Les quantités de gaz, les températures et la vitesse de l'afflux de l'huile doivent être mesurées de dix minutes en dix minutes.

F. FRANK donne les indications suivantes sur les observations faites pendant la préparation d'un gaz d'huile normal obtenu avec du pétrole brut dans un essai de gazéification, ainsi que sur les propriétés du gaz :

<i>Température de la cornue supérieure</i>	}	valeurs-limites.	670—690°
		valeur moyenne.	680°
<i>Température de la cornue inférieure</i>	}	valeurs-limites.	740—750°
		valeur moyenne.	745°

<i>Durée de l'expérience en minutes</i>	40
<i>Quantité d'huile gazéfiée en kg</i>	12,91
<i>Quantité de gaz produit en m³ (mesurée au compteur)</i> .	7,70
<i>Quantité de goudron produit dans le même temps en</i> <i>kg (pesée dans le séparateur de goudron)</i>	4,45
<i>Consommation d'huile à gaz par heure en kg.</i>	19,37
<i>Gaz produit par heure en m³</i>	11,55

On a donc retiré de 100 kg. d'huile :

<i>Gaz en m³.</i>	59,64
<i>Gaz en kg.</i>	34,47
<i>Le gaz a dans le brûleur n° 60 (c'est-à-dire avec une consommation horaire gaz de 35 litres) une intensité lumineuse</i> } <i>d'unités HEFNER (quatre mesures effectuées de 10 minutes</i> } <i>en 10 minutes).</i>	11,3

L'huile, jusqu'à la teneur en goudron, remplit donc les conditions exigées par l'Administration des Chemins de fer prussiens (l'intensité lumineuse et le rendement en gaz sont même un peu plus élevés).

Relativement aux huiles à gaz retirées des goudrons de lignite et de schiste, voy. Chap. II, A, V.

F. HUILES POUR TRANSFORMATEURS ¹

Les transformateurs électriques sont souvent établis dans des réservoirs couverts, où ils sont entièrement immergés dans de l'huile, afin d'éviter le jaillissement d'étincelles entre les spires des fils conducteurs, ce qui peut arriver facilement lorsque l'air est humide. Ces réservoirs contiennent fréquemment plusieurs mètres cubes d'huile.

L'huile employée pour les transformateurs doit être dépouillée avec le plus grand soin d'eau et d'acides minéraux, afin qu'elle isole bien et qu'elle n'attaque pas le cuivre, ni le coton qui le recouvre. Elle doit également être aussi peu volatile que possible, car dans les transformateurs elle s'échauffe jusqu'à 80° environ et la surface qu'elle recouvre est assez grande. Certaines usines exigent que les huiles pour transformateurs aient, par exemple, des points d'inflammabilité au-dessus de 160° (récipient ouvert). Chauffée pendant plu-

¹ *Angew. Chemie*, 1896, p. 451.

sieurs heures à 100°, l'huile ne doit éprouver aucune décomposition et elle ne doit former aucun dépôt sur des parois froides ; pendant les froids de l'hiver, auxquels le transformateur est exposé (—15°), elle doit conserver une fluidité suffisante.

On se sert généralement comme huile pour transformateurs de l'huile de résine lourde, parce qu'elle est moins chère que l'huile minérale. Cependant, les huiles à point d'ébullition élevé, préparées par distillation du pétrole brut, sont aussi depuis quelque temps non seulement employées pour cet usage, mais encore désignées comme plus convenables par des personnes compétentes. *La Société générale d'électricité de Berlin* a trouvé, à la suite de ses expériences, qu'une huile minérale type pour transformateurs doit présenter les propriétés suivantes : Degré de fluidité (viscosité) = 9,8 ; poids spécifique = 0,8825 ; point d'inflammabilité (PENSKY) — 185° ; chauffée pendant cinq heures à 100° (dans l'appareil HOLDE ; voy. p. 180), elle ne doit pas perdre par vaporisation plus de 0,06 p. 100 et chauffée pendant deux heures à 170° environ, elle ne doit perdre que 1 p. 100. D'après les communications d'autres usines électriques, les huiles minérales employées pour les transformateurs doivent avoir une viscosité inférieure à 8, à la température de 20° (ENGLER). Mais comme, en réalité, on emploie des huiles de résine beaucoup plus visqueuses pour le remplissage des réservoirs à transformateurs et qu'en outre, les huiles minérales proposées comme huiles pour transformateurs sont généralement beaucoup plus visqueuses, cette indication ne devrait pas être prise au sérieux. Il est très probable que la viscosité des huiles légères pour machines ou des huiles à broches, 8 — 20 à + 20° (ENGLER), est suffisante.

Les huiles de résine encore actuellement fréquemment employées offrent précisément à 100 et 170° une volatilité beaucoup plus intense que les huiles minérales visqueuses et même que ces mêmes huiles très fluides. Après un chauffage de cinq heures à 100°, les huiles lourdes de résine perdent jusqu'à 0,8 p. 100, les huiles minérales (viscosité — 6-14) seulement 0,05 — 0,10 p. 100. Chauffées pendant deux heures à 170° (bain d'aniline), les huiles lourdes de résine perdent par volatisation 5,6 — 7,4 p. 100 ; les huiles minérales (viscosité = 10 — 44) seulement 0,5 — 1,0 p. 100. Les huiles minérales encore plus fluides offrent une vaporisation plus intense. Les huiles de goudron, de li-

gnite très fluides se vaporisent beaucoup plus fortement à 100° ; elles semblent par suite peu convenables pour l'usage en question. Lorsqu'on emploie des huiles de résine, on doit, à cause de leur facile volatilité, veiller à ce que les transformateurs ne s'échauffent pas.

Les expériences de vaporisation sont effectuées d'après le procédé décrit à la page 180 ; ces expériences répétées plusieurs fois avec la même matière donnent des résultats offrant entre eux une concordance satisfaisante. Toutes les huiles minérales de graissage de couleur claire, mais non les huiles de résine, satisfont, relativement au point d'inflammabilité et à la volatilité, aux conditions exigées des huiles pour transformateurs (point d'inflammabilité > 160° en récipient ouvert). La volatilité, après un chauffage de cinq heures à 100°, ne doit pas dépasser 0,1 p. 100.

Il n'existe pas de relations absolument constantes entre le point d'inflammabilité, le point d'ignition et le degré de la volatilité à 100°. A mesure que s'élèvent le point d'inflammabilité (récipient ouvert) et le point d'ignition, la quantité vaporisée diminue généralement, tandis que pour l'appareil de PENSKY, qui décèle d'une façon très nette de petites quantités de vapeurs, cette relation ne se vérifie que dans un très petit nombre de cas.

Les interrupteurs de courant à très haute tension sont souvent immergés dans l'huile pour leur isolement électrique, et surtout pour éviter la production d'étincelles au moment de leur manœuvre. L'huile destinée à cet usage, *l'huile pour interrupteurs*, doit être complètement exempte d'eau et d'acide et surtout très difficilement vaporisable ; elle ne doit donc s'enflammer que par un fort échauffement ; les huiles à cylindres fluides sont celles qui conviennent le mieux.

L'essai électrique de l'huile pour transformateur au point de vue de son emploi comme isolant² ne s'effectue pas par détermination de son pouvoir isolant, mais par mesure de la tension qui est nécessaire pour que l'étincelle électrique traverse une colonne d'huile

¹ Voy. HOLDE, *Mitteilungen*, 1904, p. 147.

² *Elektr. Anzeiger*, reproduit par *Organ für den Oel und Fetthandel*, n° 54, du 18 août 1904.

de longueur déterminée. Dans un vase de 200 centimètres cubes de capacité et de 3 centimètres de diamètre rempli de l'huile à essayer, sont disposées deux tiges terminées par des boules polies et écartées l'une de l'autre d'une longueur constante ; ces tiges servent à amener le courant, dont on augmente la tension jusqu'à ce que les étincelles traversent toute la colonne liquide. Dans toutes les expériences, les tiges conductrices sont toujours placées à la même profondeur dans la couche d'huile. Les résultats de l'essai sont fâcheusement influencés par la présence de bulles d'air ou d'eau et de fibres en suspension dans le liquide.

G. HUILES POUR CHAUFFAGE (MASOUT, ASTATKI) ¹

Les résidus liquides de la distillation du pétrole, qui en Russie et en Amérique n'ont souvent qu'une faible valeur, y sont employés, comme on le sait, pour le chauffage des chaudières à vapeur des locomotives, des navires, ainsi que pour celui des chaudières servant à la distillation de l'huile brute, et pour d'autres chauffages industriels. La puissance calorifique du mazout oscille entre 10.000 et 11.000 calories.

En Allemagne, on n'emploie que çà et là pour le chauffage des combustibles liquides, qui sont le plus souvent des résidus goudronneux. Dans ces derniers temps, on a effectué dans quelques contrées, d'ailleurs peu nombreuses, des essais de chauffage des chaudières des locomotives avec des huiles de goudron de lignite d'un prix peu élevé. En Autriche, en Hongrie et en Galicie, on se sert beaucoup de l'huile brute pour le chauffage des chaudières de distillation du pétrole.

Suivant Lidow, le masout russe doit être soumis aux épreuves suivantes :

Teneur en eau. — Elle est déterminée volumétriquement comme il sera dit plus loin à propos de l'huile brute ou par la méthode pondérale (p. 10), en procédant comme pour les huiles de graissage.

Éléments volatils. — On détermine par distillation dans le ballon

¹ ZALOZIECKI-LIDOW, *Naphta*, 1904, n^{os} 21 et 22.

d'ENGLER, d'après la page 17, les fractions bouillant jusqu'à 100°, puis de 100 à 150°, de 150 à 200° et 200 à 250°. S'il y a de grandes quantités de la fraction 100-150°, c'est que le masout renferme de la benzine lourde (ligroïne), qui est obtenue en grande quantité en Russie et est ajoutée au mazout destiné au chauffage. Une grande quantité de la fraction 250-300° indique une addition d'huile solaire ou de résidus dont la distillation a été interrompue à la fraction kérosine.

Point d'inflammabilité. — Il est déterminé dans l'appareil de PENSKY-MARTENS. Le point d'inflammabilité est en moyenne, pour le masout russe employé pour le chauffage, de 88°, le poids spécifique étant 0,900-0,912 (maximum 150°, minimum 77°).

Viscosité. — Elle est déterminée d'après ENGLER et s'élève ordinairement pour le masout de Bakou à 6-10, à 50°. Le masout mélangé avec des résidus de distillation, goudron, goudron acide, etc., est plus visqueux.

Le *poids spécifique* est peu caractéristique ; il oscille suivant la provenance, par exemple, pour le masout de Grosny, entre 0,943 et 0,952.

La *température de solidification* doit quelquefois être déterminée, par exemple, lorsque les brûleurs sont alimentés à de basses températures (voy. p. 171 et suiv.). Les résidus ordinaires obtenus à Bakou sont exempts de paraffine ou n'en contiennent que très peu et pour cette raison ils ne se solidifient pas, même par un refroidissement assez intense. Mais cette propriété peut être modifiée par l'addition de produits de peu de valeur.

Teneur en soufre. — Si le soufre est en grande quantité, sa présence doit être considérée comme nuisible à cause de l'acide sulfureux auquel cet élément donne naissance pendant la combustion. En Russie, le dosage du soufre est effectué d'après la méthode d'ЕЩЕКА ou par combustion avec le peroxyde de sodium, selon LIHOW. D'après cette dernière méthode, on dissout 5 grammes de substance dans 25 grammes d'éther éthylique. La solution est mélangée au mortier avec 10 grammes de verre pilé, d'acide silicique calciné ou avec de l'argile ; 2 grammes de ce mélange, correspondant à 0,667 grammes de masout, sont mêlés intimement avec 13 grammes de peroxyde de sodium, puis introduits dans une bombe et en-

flammés électriquement. Le soufre est dosé dans le produit de la réaction à l'état de sulfate de baryum (voy. aussi p. 65).

Le sable et les cendres sont déterminés d'après le procédé connu, décrit pour d'autres substances (p. 220).

Pouvoir calorifique. — Pour cette détermination, si elle doit être exacte, on a recours à la bombe de BERTHELOT-KRÖKER ou à celle de MALHER¹. S'il s'agit de déterminations moins précises, le pouvoir calorifique peut être calculé à l'aide des données de l'analyse élémentaire, d'après la formule de DULONG.

La teneur en acide du mazout, l'indice d'acidité, varie ordinairement entre 1 et 3 ; elle est déterminée d'après la page 201.

L'acide sulfurique et les alcalis sont dosés dans l'extrait aqueux d'après les procédés ordinaires (p. 198).

TABLEAU IX

*Pouvoir calorifique et analyse élémentaire de combustibles liquides*².

N ^o	Espèces du combustible	Poids spécifique à 15°	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100	Oxygène p. 100 ²	Pouvoir calorifique par kg.	Chaleur de combustion (rapportée à l'eau liquide)
1	Huile à paraffine (de goudron de lignite)	0,915	85,42	11,33	3,25	9 790	10 400
2	Idem	0,890	85,58	11,49	2,93	9 836	10 454
3	Huile solaire (de goudron de lignite)	0,825	85,48	12,31	2,21	9 983	10 653
4	Pétrole	0,795	84,76	14,09	1,15	10 305	10 066
5	Idem	0,789	85,24	14,34	0,42	10 335	11 109
6	Benzine	0,716	85,20	14,80	—	10 259	11 157

¹ Relativement à la bombe de MALHER, voy. F. FISCHER, *Manuel pour l'essai des combustibles*, etc., édition française par L. GAUTIER, p. 46.

² LANGBEIN, *Angew. Chem.*, 1900, p. 1266.

H. HUILES DE GRAISSAGE

I. Généralités sur leur fabrication et les propriétés qu'elles doivent offrir.

Le point de départ de la fabrication des huiles minérales de graissage est le pétrole brut. Ce dernier est d'abord dépouillé par distillation des éléments légers, entrant en ébullition à basse température, c'est-à-dire de la benzine et du pétrole lampant. Les résidus de couleur foncée et visqueux résultant de cette distillation forment la matière première de la préparation des huiles de graissage et sont utilisés directement comme résidus non épurés dans certains cas particuliers ou bien ils sont décomposés par distillation en différentes fractions convenant chacune pour un usage spécial ¹. Il est évident qu'en éliminant des fractions différentes, de même qu'en mélangeant entre elles des fractions de propriétés différentes et avec les résidus on peut obtenir une matière dont les propriétés principales (c'est-à-dire la viscosité, le point d'inflammabilité et le poids spécifique) présentent des divergences extraordinairement grandes. C'est ce principe qui sert de base à la fabrication des huiles de graissage. Afin d'éliminer l'odeur désagréable, les éléments résineux, etc., et d'obtenir un produit avec la couleur claire que l'on désire, les différentes fractions sont encore raffinées par insufflation d'air, par traitement au moyen d'acide sulfurique concentré, qui est ultérieurement enlevé par les lavages avec des lessives alcalines ou de l'eau.

La distillation est effectuée presque partout à l'aide de vapeur d'eau surchauffée, et l'on fait en sorte d'avoir recours aussi peu que possible au chauffage direct pour seconder la distillation, parce que cela peut entraîner facilement la décomposition des fractions à point d'ébullition élevé par chauffage trop intense des parois de la chaudière.

D'après AISINMANN ², on maintient la température de la vapeur

¹ Pour les huiles de goudron de lignite, la quantité de soufre est comprise dans la quantité d'oxygène.

² *Taschenbuch für die Mineralindustrie*, Berlin, 1896.

surchauffée, dont l'action est du reste souvent secondée par une dépression simultanée, à 180° pour les parties entrant le plus facilement en ébullition et les plus fluides, pour les huiles à broches, à 200° pour les huiles pour machines plus lourdes et à 250° à la fin de la distillation (huiles pour cylindres). Maintenant, comme les huiles de graissage en question chauffées dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire sans emploi de vapeur d'eau, n'entreraient en ébullition qu'à des intervalles plus ou moins grands au-dessus de 300°, il est évident que *l'action de la vapeur d'eau ne doit consister qu'à provoquer la vaporisation des éléments de l'huile au-dessous de leur température d'ébullition réelle*. Afin de permettre de différencier nettement les différentes fractions, la plupart des chaudières distillatoires possèdent des appareils à colonne ou de simples désflegmateurs (réfrigérants à air), desquels les éléments lourds à point d'ébullition élevé refluent dans les chaudières ou sont recueillis d'une autre manière et sont ainsi séparés suivant les besoins des parties entrant plus tôt en ébullition.

La séparation des différentes fractions a lieu d'après les poids spécifiques, le point d'inflammabilité et le degré de fluidité.

Les huiles minérales de graissage les moins chères, abstraction faite de quelques huiles employées dans les mines, etc., sont celles dont on se sert pour les wagons de chemins de fer; elles se composent en majeure partie de résidus raffinés et d'une petite quantité de produits de distillation raffinés. Le prix des huiles pour wagons s'élève actuellement de 20 — 23 francs, par conséquent à la moitié ou au tiers de ceux de l'huile de navette, du suif, etc.

Les matières employées pour le graissage sont destinées à empêcher les surfaces métalliques des machines et des véhicules glissant l'une sur l'autre d'être en contact direct et en même temps à les préserver d'un frottement et d'une usure interne. Plus est grande la perfection avec laquelle ce but est atteint à haute température et dans toutes les conditions de vitesse et de pression, et plus est faible le frottement intérieur que la matière lubrifiante a à surmonter lors du mouvement des organes des machines, plus cette matière aura de valeur au point de vue mécanique. La valeur économique de la matière lubrifiante très appréciée au point de vue mécanique, dépend de l'effet mécanique utile comparé à la quantité con-

sommée en un temps donné et au prix auquel elle revient. La consommation des huiles minérales maintenant employées en grande quantité dans les chemins de fer, comparée, par exemple, à celle de l'huile de navette, dont on se servait autrefois généralement, est beaucoup plus grande ; néanmoins, à cause des avantages que ces huiles présentent au point de vue technique et de leur prix beaucoup plus bas, elles ont supplanté presque complètement l'huile de navette. L'effet mécanique utile des graisses consistantes, à cause de leur frottement intérieur élevé, est incontestablement inférieur à celui des huiles liquides ; elles sont cependant employées dans un grand nombre d'industries, en raison des grandes économies de matière lubrifiante qu'elles procurent et de la propreté (elles ne gouttent pas et ne sont pas projetées).

La matière lubrifiante empêche le contact des organes de machines glissant l'un sur l'autre par sa viscosité plus ou moins grande, par sa propriété d'adhérer aux surfaces frottantes et de résister à la pression existante. L'huile ne doit pas perdre complètement ou partiellement ces propriétés par volatilisation, par dessiccation en couche mince ou par action chimique sur le métal des coussinets et des tourillons.

L'excellent pouvoir d'adhésion aux surfaces métalliques des graisses et des cires *animales* et *végétales* est suffisamment connu. L'huile d'os, l'huile de spermaceti, l'huile d'olives, ne perdent aussi que très peu de leur fluidité en couches minces, tandis que l'huile de navette non mélangée avec une autre substance devient visqueuse en couches minces au bout de quelque temps. Pour connaître la valeur des huiles grasses comme matières lubrifiantes par un essai technique, il suffit donc en général — il sera ultérieurement question des cas exceptionnels — de rechercher si elles sont pures, c'est-à-dire de rechercher la présence de substances n'appartenant pas à la série des matières grasses ou l'addition d'huiles étrangères de moindre valeur, comme des huiles siccatives, demi-siccatives, des huiles minérales, des huiles de résine, etc. Comme substances n'appartenant pas à la série des matières grasses, on doit considérer l'eau, les impuretés mécaniques, la résine dissoute, les acides minéraux libres, etc.

Tandis que la viscosité et le pouvoir adhésif des différentes huiles

grasses ne varient que dans des limites assez restreintes, les huiles minérales de graissage, extraites du pétrole brut, qui constituent l'élément principal des huiles lubrifiantes actuelles¹, présentent tous les degrés de consistance possibles, depuis l'huile à broches aussi fluide que le pétrole lampant jusqu'à l'huile à cylindres, analogue à la vaseline. C'est pour cela que, dès l'introduction des huiles minérales dans la technique, se fit sentir la nécessité d'étudier d'une façon approfondie les rapports entre la viscosité et la valeur lubrifiante de ces huiles. L'expérience avait déjà appris que l'aptitude des huiles minérales à adhérer aux surfaces métalliques augmentait aussi leur viscosité. Comme, maintenant, à mesure que s'accroît la pression exercée sur un coussinet augmente aussi le danger de la projection de l'huile, on doit choisir, ce qui en réalité se fait avec succès dans la pratique, pour les hautes pressions, des huiles offrant une viscosité plus grande que lorsqu'il s'agit de faibles pressions. Il faut en outre considérer ce qui suit :

D'après la *nouvelle théorie de PÉTROFF sur le frottement* (1887), la résistance totale du frottement des organes des machines graissés est directement proportionnelle au coefficient du frottement intérieur (c'est-à-dire à l'échelle de la viscosité) de l'huile et à la vitesse des parties frottantes, et elle est au contraire inversement proportionnelle à la pression exercée par unité de surface. On doit donc choisir, comme cela a déjà lieu dans la pratique, pour les faibles pressions et les grandes vitesses des huiles très fluides, c'est-à-dire avec frottement intérieur faible, et pour les pressions modérément fortes et les grandes vitesses des huiles pas trop visqueuses, etc. Si, par exemple, on graissait avec des huiles très visqueuses les broches des machines à filer, les centrifuges, etc., tournant très rapidement, mais sans grande pression, il en résulterait un gaspillage de force inutile, qui occasionnerait une augmentation de la résistance du frottement des parties graissées et une plus grande dépense de force par la machine motrice, éventuellement aussi une consommation de charbon plus élevée.

¹ Suivant W. KUNTZE, au commencement de l'année 1890, les trois quarts des huiles employées pour les machines étaient déjà des huiles minérales (GLASER'S *Ann.* 1891, 1397.

Dans l'industrie mécanique, on distingue, suivant l'emploi auquel les huiles sont destinées et suivant leur consistance, les espèces suivantes.

1° *Huiles à broches* pour machines à filer marchant sous une faible pression ; huiles très fluides ; viscosité 5 — 12 à 20° ; point d'inflammabilité PENSKY 160 — 200°.

2° *Huiles pour compresseurs et machines à glace* ; fluides ; viscosité à 20° = 5 — 7 ; point de solidification au-dessous de — 20° ; point d'inflammabilité PENSKY entre 140 et 180°. Ces huiles, comme cela doit être, à cause de la température à laquelle elles sont employées (jusqu'à — 20°), ont un point de solidification très bas.

3° *Huiles légères pour machines, transmissions, moteurs et dynamos* ; modérément visqueuses, viscosité 13 — 25 à 20° ; point d'inflammabilité PENSKY 170 — 220°. Point d'inflammabilité des huiles pour moteurs à gaz 195-220°. L'huile légère minérale russe pour machines NOBEL II, offre à 20° une viscosité = 12,4, à 50° = 3,0. Poids spécifique = 0,900 ; point d'inflammabilité = 170°.

4° *Huiles lourdes pour transmissions et machines* ; visqueuses ; viscosité à 20° = 25 — 45, va dans quelque cas jusqu'à 60. Point d'inflammabilité PENSKY = 190 — 220°.

Les marques types Nobel I, Bakou, etc. ont à 20° une viscosité entre 41 et 44.

Les groupes d'huiles dont il vient d'être question sont en général raffinés et examinés dans le tube d'essais, elles offrent une coloration variant du jaune brunâtre au rouge brun ; certaines huiles plus chères des groupes 1-3 sont même incolores, d'autres, surtout les huiles pour compresseurs, sont souvent colorées artificiellement en violet rouge. Les marques inférieures des huiles lourdes pour machines sont dépourvues de transparence, lorsqu'on les examine dans le tube à essais.

5° *Huiles foncées pour wagons de chemins de fer et locomotives*. — Viscosité pour l'huile d'été = 45 — 60 à 20°, pour l'huile d'hiver = 25 — 45 ; point d'inflammabilité PENSKY au-dessus de 140° ; point de solidification pour l'huile d'été = — 5°, pour l'huile d'hiver, au-dessous de — 20°. Les chemins de fer de l'Etat prussien exigent ces propriétés.

6° *Huiles pour cylindres de machines à vapeur*. — Produits de dis-

tillation à point d'ébullition élevé, très visqueux, allant jusqu'à la consistance d'une pommade, se solidifiant à la température de l'appartement ou à celle de quelques degrés au-dessus de zéro en masses ayant la consistance d'une pommade peu épaisse ; la viscosité à $30^{\circ} = 23 - 45$; les huiles pour cylindres de machines à vapeur ont fréquemment une plus grande viscosité, qui à 50° peut aller jusqu'à $50 - 60$. Si ces huiles, distillées ou non, sont filtrées sur de l'argile à foulon, elles ont une couleur rouge brun et sont transparentes ; si elles n'ont été ni filtrées ni distillées, elles sont noir verdâtre et non transparentes. A la lumière réfléchie, les huiles américaines claires sont généralement vert gris, les huiles russes sont bleuâtres. Le point d'inflammation est, suivant la qualité de l'huile, entre 220 et 313° ; avec les meilleures marques il est toujours au-dessus de 260° ; les huiles pour cylindres de machines à vapeur se vaporisent très difficilement, ont, dans l'appareil de PENSKY, un point d'inflammabilité supérieur à 280° et pouvant aller jusqu'à 200° et au-dessus.

Après les conditions de vitesse et de pression des surfaces rotatives, la température des surfaces graissées constitue le facteur le plus important, lorsqu'il s'agit du choix de la viscosité d'une huile minérale. Pendant la marche des machines, la température des couches lubrifiantes, par suite de la transformation en chaleur de la résistance résultant du frottement, varie en même temps que celle des surfaces graissées. D'un autre côté, les conditions particulières dans lesquelles les huiles de graissage sont employées donnent lieu à la production de degrés de chaleur différents dans la couche lubrifiante ou dans les dispositifs de graissage ; le degré de la chaleur produite ne sera pas le même, par exemple, dans le cas du cylindre à vapeur, avec vapeur à haute tension (correspondant à 200°), que dans celui des wagons de chemins de fer dont la matière lubrifiante est soumise à un refroidissement intense (pouvant aller jusqu'à -20°), par suite des variations de température. Les huiles de navette et les huiles minérales contenant de la paraffine se solidifient dès la température de 0° ou à quelques degrés au-dessous de zéro. Si un organe de machine graissé avec ces huiles était exposé au froid à l'état de repos, ou si l'huile était déjà solidifiée dans les dispositifs de graissage, cela occasionnerait lors de la mise en marche de la machine une grande résistance de frottement. C'est ce que les

administrateurs des chemins de fer ont pu constater par expérience. Dans les hivers rigoureux, au commencement de l'année 1890 et plus tard, de grandes perturbations, dans l'exploitation sur les lignes de l'Est et du Sud, se sont produites par suite de la congélation des huiles minérales se solidifiant trop facilement, avec lesquelles étaient graissés les essieux des wagons. A la suite de ces événements, les administrations des chemins de fer ont exigé que les huiles fournies pour les besoins de l'exploitation demeurent encore liquides à $- 15^{\circ}$ et à $- 20^{\circ}$ (voy. le tableau n° XVI).

Dans les machines à glace, les huiles sont exposées à un refroidissement prolongé (jusqu'à $- 20^{\circ}$). Dans ce cas, les huiles grasses se seraient solidifiées en prenant la consistance du suif ; c'est à cause de cela que l'on choisit pour cet usage des huiles minérales très fluides, exemptes de paraffine, dites huiles pour compresseurs.

Afin de faciliter le transvasement des huiles des tonneaux dans les burettes à toute époque de l'année, il est désirable qu'en général elles ne se solidifient qu'à basse température, et qu'il en soit également ainsi même pour les huiles ordinaires pour machines et pour transmissions, qui pendant le travail sont exposées à un refroidissement intense. De pareilles huiles se solidifiant difficilement et offrant une grande viscosité (dites huiles lourdes pour machines) sont obtenues, comme on l'a dit à la page 9, principalement avec du naphte brut de provenance russe ; les huiles de Péchelbroon, d'Amérique et certaines sortes de Galicie ont au contraire le plus souvent une teneur élevée en paraffine et par suite de cela se solidifient plus facilement. Les huiles de graissage pour chemins de fer se solidifiant facilement, préparées dans ces dix dernières années avec l'huile brute de Wietze pour les besoins du marché allemand, présentent une teneur en paraffine extrêmement faible ; des huiles claires pour machines, se solidifiant à basse température, sont aussi préparées actuellement avec l'huile brute de Wietze.

On exige en outre de toutes les huiles de graissage qu'elles se volatilisent difficilement à toutes les températures auxquelles elles peuvent être exposées pendant le travail. Comme l'eau se vaporise bien au-dessous de son point d'ébullition, de même les huiles minérales formées d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé (300° et au delà) peuvent se volatiliser beaucoup au-dessous de leur limite

d'ébullition. Les huiles grasses ne se vaporisent que lorsqu'elles sont chauffées très fortement (150 — 200°), mais alors, c'est par suite d'une décomposition. Avec les huiles minérales, par suite de la vaporisation de quantités relativement faibles de fractions facilement volatiles, la consistance et aussi le volume, si la vaporisation est plus intense, se modifient dans des proportions assez notables. En outre, l'air des salles où sont installées les machines est vicié, lorsque les huiles se volatilisent facilement. C'est pour cela, et aussi à cause des dangers d'incendie, qu'on n'emploie comme huiles de graissage que des huiles s'enflammant à une haute température, c'est-à-dire se volatilisant difficilement. Les huiles pour cylindres de machines à vapeur principalement doivent être difficilement volatiles, parce que sans cela, sous l'influence des très hautes températures de la vapeur en tension (180 — 300°), elles se volatilisent très facilement. On choisit donc ordinairement pour le graissage des cylindres des produits de distillation du pétrole brut ayant la consistance de la vaseline à la température des ateliers ou très visqueuse et bouillant à la plus haute température. Si l'on prend pour le graissage des cylindres à vapeur des huiles minérales peu chères, facilement inflammables, comme cela a lieu dans plusieurs lignes de chemins de fer allemands, ces huiles reçoivent en général une addition de un à deux tiers d'huile de navette brute, afin de diminuer leur volatilité (voy. plus loin).

D'après les considérations qui précèdent, l'essai technique des matières lubrifiantes doit être effectué en tenant compte de l'usage spécial auquel elles sont destinées, parce qu'il n'existe aucune huile de graissage, se comportant également bien dans les différentes conditions physiques dans lesquelles travaillent les nombreuses machines que l'industrie emploie.

Les administrations des chemins de fer, de la marine, etc., exigent des conditions de livraison particulières pour les huiles de graissage, suivant les conditions dans lesquelles ces matières doivent être employées. Quelques-unes de ces conditions sont indiquées dans le tableau n° XVI.

Huiles minérales. — *Essai chimique.* — Abstraction faite des essais physiques indiqués dans les pages précédentes, on recherchera, aussi bien pour les huiles grasses que pour les huiles minérales, si

elles renferment des matières étrangères nuisibles ou de moindre valeur (eau, alcalis, acide, impuretés mécaniques) et si elles ont été additionnées d'huiles étrangères. On doit regarder comme additions nuisibles les huiles de résine séchant facilement, les huiles grasses siccatives, les huiles de goudron contenant de la créosote, etc.

Huiles grasses. — *Essai physique.* — Dans quelques cas, les huiles grasses, lorsqu'il s'agit de caractérisations particulières, sont aussi essayées au point de vue de leur viscosité et de leur point de solidification. Les huiles d'os et de pieds de bœuf, les huiles de spermaceti et les huiles analogues qui sont employées pour le graissage d'organes délicats, des pièces de chronomètre, par exemple, sont extraites à froid par compressions graduées et elles sont ensuite essayées relativement à leur point de solidification, afin de déterminer l'usage auquel elles peuvent être employées.

Avec les huiles de navette, de coton, etc., on prépare, en y insufflant de l'air ou en y dissolvant des savons, des huiles visqueuses analogues à l'huile de ricin (dites *blown oils*), dont la viscosité doit être souvent essayée d'une façon spéciale.

Le degré de l'inflammabilité des huiles grasses doit aussi être déterminé dans certaines circonstances, par exemple, lorsqu'il est question d'assurance contre l'incendie.

Une importante catégorie d'huile de graissage est aussi formée par les mélanges préparés avec des *huiles minérales* et des *huiles grasses*, dans lesquelles les défauts d'une matière, par exemple, la facile décomposition des huiles grasses par la vapeur en tension, doivent être couvertes par l'addition d'une autre huile. L'addition d'huile grasse à des huiles minérales rend l'huile plus difficilement vaporisable, comme on l'a déjà mentionné précédemment.

Outre l'usage des huiles minérales, on a aussi, pour des raisons d'économie et de propreté, introduit, comme il est dit à la page 107, l'emploi de *matières grasses* dites *consistantes* pour la lubrification des transmissions, des tourillons de manivelle et autres organes dont la surveillance du graissage est trop difficile; on obtient ces matières lubrifiantes, en incorporant des savons calcaires dans des huiles minérales à l'aide de petites quantités d'eau. Comme avec ces matières, le frottement intérieur est accru, elles se sont souvent

montrées tout à fait inférieures vis-à-vis des huiles liquides employées auparavant, lorsque la force motrice était insuffisante ¹. Elles ne sont par suite employées, à cause des avantages mentionnés, que lorsqu'on dispose d'un excès suffisant de force motrice. Pour qu'elles puissent remplir le but pour lequel elles sont employées, elles doivent offrir l'homogénéité du saindoux et ne pas fondre trop facilement, c'est-à-dire au-dessous de 70 — 80°. Elles ne doivent pas contenir d'éléments non graisseux ou non savonneux. Lorsqu'elles sont abandonnées à elles-mêmes ou qu'elles sont en service, elles ne doivent laisser séparer ni huile ni savon, et elles ne doivent subir aucune autre modification par suite d'oxydation ou de volatilisation. La valeur de la graisse consistante dépend : 1° de la *qualité* des huiles ajoutées ; 2° des proportions relatives du savon, de l'huile et de l'eau ; 3° de l'absence de matières destinées à en augmenter le poids (talc, baryte, amidon, etc.).

Les *graisses pour voitures* contiennent aussi généralement, outre de l'huile, des savons calcaires et de l'eau ; cependant, en raison de l'usage moins important auquel elles sont employées, on ajoute des huiles de peu de valeur, comme de l'huile de résine, de l'huile de goudron de lignite, etc. et fréquemment aussi des substances destinées à les charger, ou de la nature de celles que l'on vient de mentionner. Souvent aussi, on n'emploie comme graisses pour voitures que des résidus visqueux de la distillation des huiles minérales, mélangés, si c'est nécessaire, avec d'autres matières grasses appropriées. L'essai de ces graisses, comme celui des graisses consistantes, comprend avant tout la détermination de la teneur en huile, en savon, en eau et en matières destinées à en augmenter le poids.

Indépendamment des matières lubrifiantes dont il a été question dans les pages précédentes, il y en a encore un certain nombre d'autres qu'il convient de mentionner. Dans les machines à compression en usage pour la production de l'oxygène liquide, on emploie pour le graissage des coussinets en bronze, dont sont pourvues ces machines de l'eau contenant de la glycérine, qui, à l'aide d'une pompe, est amenée sans interruption entre les surfaces glissant l'une sur

¹ C.-J.-H. WOODBURY, *Measurement of the friction of lubricating Oils*, New-York, 1885.

l'autre. Les huiles, par suite de leur contact avec l'oxygène comprimé, seraient immédiatement brûlées, et il pourrait même se produire une explosion ; leur emploi peut donc avoir pour conséquence une détérioration profonde de la machine.

Les machines à compression pour la liquéfaction du chlore, également parce que le chlore comprimé détruit les matières lubrifiantes organiques, sont graissées avec de l'acide sulfurique concentré. Les machines à glace à acide sulfureux et les machines à vapeur dans lesquelles la force expansive de l'acide sulfureux liquide se vaporisant est employée pour une meilleure utilisation de la vapeur d'échappement, se graissent d'elles-mêmes au moyen de l'acide sulfureux liquide. Pour les machines à compression employées pour l'acide carbonique, le graissage à la glycérine s'est montré tout à fait convenable.

Enfin, nous devons encore mentionner les liquides employés pour le graissage des organes actifs des machines à forer, à fraiser et à couper les métaux, bien que ces liquides soient principalement destinés à refroidir les surfaces métalliques en contact et ne doivent pas, par suite, être considérés comme des agents lubrifiants dans le sens ordinaire. L'eau ordinaire ne peut pas être employée, parce que par le contact de l'eau avec les organes des machines, ces dernières ne tarderaient à se couvrir de rouille. On employait beaucoup autrefois de l'eau de savon ; mais depuis dix ans environ on se sert avec beaucoup de succès du produit désigné sous le nom d'*huile de vaseline soluble dans l'eau*, qui, partie dissoute dans de l'eau, partie en suspension dans celle-ci sous forme de fines particules, est émulsionnée par une simple agitation et protège mieux contre la rouille les organes en fer et en acier. L'examen de ces huiles doit donc comprendre :

- 1) L'essai de leur pouvoir émulsif avec l'eau.
- 2) L'essai de leur aptitude à préserver le fer contre la rouille.
- 3) La détermination du degré d'altérabilité des émulsions aqueuses.
- 4) La détermination de leur composition.

Dans les travaux tout à fait délicats, dans lesquels même la formation de la moindre quantité de rouille sur les organes actifs doit être évitée, on ne graisse qu'avec de l'huile minérale pure, non émulsionnée dans de l'eau.

Mentionnons, enfin, que depuis longtemps, dans quelques cas, on emploie aussi le graphite comme matière lubrifiante, et depuis peu, sous forme de crayons, que l'on introduit dans les coussinets. Pour le graissage des chaînes de petites roues, on recommande également les crayons de graphite, lesquels contiennent du graphite mélangé avec de la cérésine, de l'huile d'os, etc.

II. Dispositifs mécaniques pour le graissage des machines ¹

La diversité de construction des machines a pour conséquence certaines différences dans la disposition des appareils de graissage

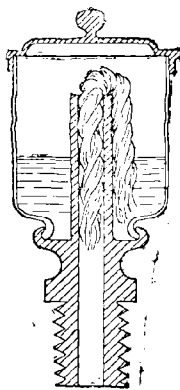


Fig. 31. — Graisseur à mèche

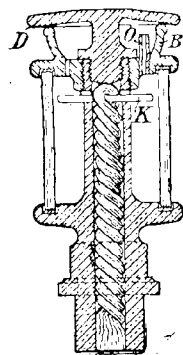


Fig. 32. — Graisseur de Kloven-nagel.

dont elles doivent être pourvues. La connaissance de ces derniers est jusqu'à un certain degré nécessaire pour qu'on puisse, le cas échéant, se rendre un compte exact des conditions que l'on doit exiger de la matière lubrifiante, conditions qui souvent dépendent de la disposition particulière des appareils de graissage. Les matières doivent, avant tout, être amenées aux surfaces frottantes avec parcimonie, par conséquent pendant la marche de la

machine, leur afflux doit être automatique et il doit avoir lieu dans des conditions telles que la matière ne puisse pas recevoir de poussière.

a. Organes de machines et essieux de wagons marchant à froid.

— 1. *Appareils de graissage pour huiles liquides.* — On se sert dans ces cas de graisseurs à mèche et de graisseurs à aiguille. Les figures 31 à 33 montrent des graisseurs à mèche et les figures 34 à 36 des graisseurs à aiguille pour machines. L'afflux de l'huile peut être réglé en modifiant la grosseur de la mèche. Les graisseurs à mèche et à aiguille offrent cet avantage que, lors de l'échauffement des organes de la machine, par suite d'un accroissement de frottement,

¹ Voy. M. RUDELOFF, *Ver. d. Ingen.*, XXXIII, 1047; KÜNKLER, *Die Maschinenschmierung*, etc.

l'afflux de l'huile est rendu plus abondant, par suite de l'augmentation de sa fluidité, ce qui a pour conséquence une diminution du frottement ; mais, comme les graisseurs à aiguille, ils ont l'inconvénient de fonctionner même lorsque la machine est au repos ; les mèches ou les aiguilles ne sont pas retirées pendant de longs arrêts du travail. Avec le graisseur de KLOVENAGEL (fig. 32), qui sert pour le graissage de paliers en mouvement, comme les paliers de mani-

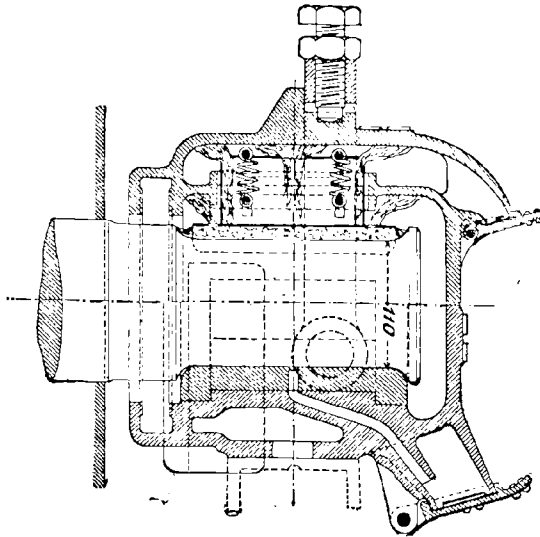


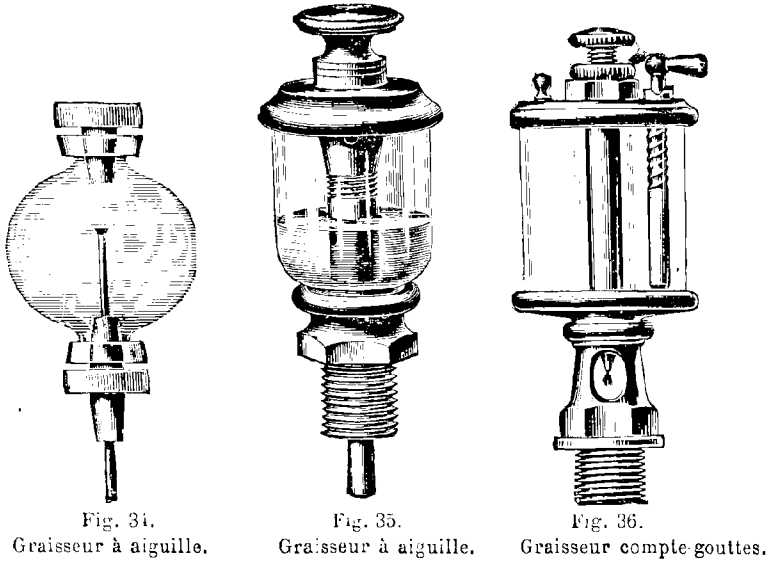
Fig. 33. — Graissage par mèche des essieux de wagons de chemins de fer.

velle, les excentriques, etc., cet inconvénient est évité. Les mouvements que le vase fait avec la machine lorsque celle-ci est en marche font affluer l'huile sur la cheville K, et par celle-ci à une mèche ; elle passe dans le canal qui l'amène à l'organe qu'elle doit lubrifier. Lorsque la machine est au repos, le niveau de l'huile n'arrive pas jusqu'à K, de sorte que le graissage est alors interrompu. A travers les parois en verre du vase, on peut surtout observer si l'afflux de l'huile est suffisant ou non.

La façon dont est effectué le graissage par mèche des coussinets des essieux des wagons de chemins de fer est représentée par la figure 33. Il est évident que pour que ce dispositif puisse fonctionner régulièrement, l'huile doit être parfaitement fluide et homogène dans toute sa masse. Les particules de paraffine solides, etc., ou la soli-

dification de l'huile par le froid de l'hiver rendent le graissage des essieux défectueux ou l'empêchent complètement.

Dans les *graisseurs à aiguille* pour machines (fig. 34 et 35), il y a dans le tube, au lieu de la mèche, une aiguille, disposée de façon que l'huile ait à traverser un espace étroit entre l'aiguille et le tube. Dans la plupart des graisseurs à aiguille, il n'existe que la partie



inférieure du tube adducteur. L'aiguille repose par son extrémité inférieure sur le tourillon, elle est mue par la rotation de ce dernier et produit ainsi l'écoulement uniforme de l'huile sur le tourillon par l'espace étroit qui existe entre elle et le tube. L'afflux de l'huile est réglé par la grosseur de l'aiguille ou la grandeur de l'intervalle entre elle et le tube. Pendant les arrêts du travail, les graisseurs sont enlevés.

Dans les *graisseurs compte-gouttes* (fig. 36), le tube qui se trouve dans le vase est muni inférieurement d'un compte-gouttes, qu'à l'aide de la tige centrale *a* on peut élargir ou rétrécir, afin de régler l'afflux de l'huile ou la formation des gouttes. Le graissage peut être interrompu au moyen de la tige d'arrêt *b*.

Le simple *graisissage par immersion* (fig. 37) s'est montré tout à fait convenable, surtout pour les arbres tournant rapidement dans les machines dynamo-électriques. Le palier est percé dans le milieu,

et sur l'arbre à cette place est suspendu un anneau qui plonge dans l'huile et amène celle-ci aux surfaces du palier, de façon qu'elle se déverse sur l'arbre en mouvement. A l'état de repos, le graissage est interrompu.

Dans le *graissage central pneumatique* de HAMBRUCH¹, la matière lubrifiante liquide est amenée par la pression de l'air du réservoir au canal de graissage. Les différents réservoirs (fig. 38) sont fixés au moyen de vis sur le couvercle du palier; le tube de graissage R fait saillie au-dessous de leurs fonds dans le milieu du vase; après avoir été remplis, ils sont fermés par un couvercle, dont la face inférieure porte deux cy-

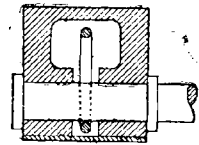


Fig. 37. — Graissage par immersion.

lindres ouverts inférieurement et descendant dans les réservoirs. Si dans l'espace 1, au-dessus du niveau de l'huile, on introduit de l'air comprimé par le tube g, l'huile monte dans l'espace compris entre le cylindre du couvercle et le tube R, jusqu'à ce qu'elle se déverse dans ce dernier. L'air est refoulé au moyen d'un appareil compresseur commun.

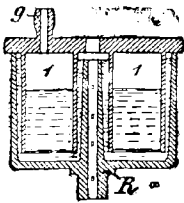


Fig. 38. — Graissage pneumatique de Hambruch.

2. *Dispositifs de graissage pour graisses consistantes.* — Tandis que lorsqu'on emploie des matières lubrifiantes fluides, l'afflux libre de celle-ci doit être restreint dans la mesure nécessaire, les graisses solides sont refoulées entre les surfaces à lubrifier. Les appareils de graissage par les matières grasses concrètes se distinguent surtout par

la disposition donnée aux graisseurs pour la production de la pression et ils se divisent en appareils automatiques et appareils qui exigent un service réitéré. A ces derniers appareils appartient la boîte de graissage brevetée de STAUFFER, qui consiste en une boîte remplie de graisse, ouverte inférieurement et munie intérieurement d'une vis; cette boîte est vissée sur l'élargissement en forme de coupe du tube d'écoulement, de façon que la graisse refoulée pénètre dans ce dernier.

Une *boîte de graissage automatique* très simple est celle de BAUERMEISTER. La boîte remplie de graisse et ouverte par le bas est mise

¹ Brevet allemand, n° 43477.

sur le tube de graissage élargi en forme d'entonnoir et par son propre poids elle refoule la graisse dans le tube. Toutes les autres

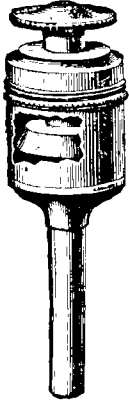


Fig. 39. —
Boîte à to-
vote.

boîtes à fonctionnement automatique sont munies de pistons qui agissent sur le contenu de la boîte par l'intermédiaire d'un ressort ou d'une charge de poids.

La *boîte à tovote*, par exemple, consiste (fig. 39) en un vase en tôle emboutie, muni d'un piston et de sa tige chargée de grains de plomb. Mais comme avec cette boîte la pression des grains de plomb peut se trouver en défaut, on est obligé dans certaines circonstances, comme l'a montré l'expérience, de refouler la graisse en appuyant avec la main sur le piston. L'usage de la lubrification avec les matières grasses consistantes est

devenu plus fréquent pour le graissage des poulies folles, parce que dans ce cas le graissage est plus facile à interrompre dès que la poulie tourne.

b. Graissage des cylindres des machines à vapeur. — Les *robinets graisseurs* (fig. 40), les dispositifs les plus simples pour le graissage des cylindres des machines à vapeur, consistent en un vase sphérique, qui peut être fermé supérieurement au moyen d'une vis ou d'un robinet et inférieurement également par un robinet. La matière lubrifiante est versée par en haut, le robinet inférieur étant fermé. Pendant le graissage, on ferme le robinet supérieur, tandis qu'on ouvre l'orifice inférieur, complètement ou partiellement. La vapeur pénètre dans le vase sphérique, où elle se condense; la matière lubrifiante s'écoule ensuite par le canal du robinet, avec l'eau de condensation et tombe dans le cylindre à vapeur. Les robinets ont l'inconvénient, chaque fois qu'on les ouvre, de laisser écouler une trop grande quantité d'huile, dont la majeure partie est entraînée par la vapeur.

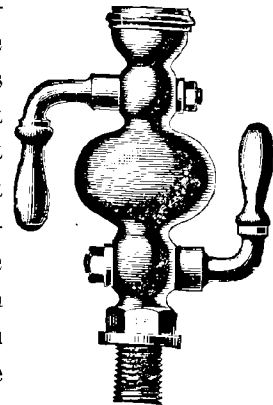


Fig. 40. — Robinet graisseur.

Les *pompes* et les *presses à graisser* , dont l'usage s'est beaucoup répandu dans ces derniers temps, sont mises en action par un des

organes quelconques de la machine, de sorte que la matière lubrifiante est déversée à des intervalles déterminés et en quantité convenable.

La pompe à huile de C.-W. BLANKE et Cie, de Merseburg, est une pompe aspirante et foulante, qui est actionnée par la machine à vapeur et permet un graissage uniforme, très facile à régler. La commande se compose de la roue à rochet avec levier H (fig. 41) et d'une pièce hélicoïdale qui se trouve dans la boîte D et soulève ou abaisse le piston K. Du réservoir *t* la contenant, l'huile est aspirée et refoulée

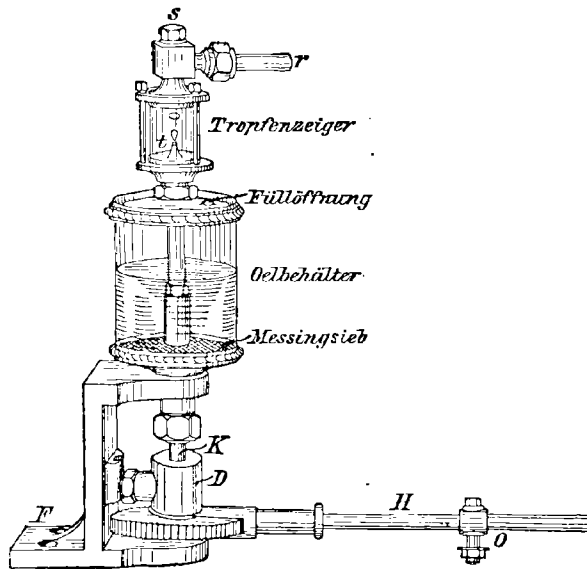


Fig. 41. — Pompe à huile de Blanke et Cie.

Tropfenzeiger : compte-gouttes ; Füllöffnung : orifice de chargement ; Oelbehälter : réservoir d'huile ; Meesingsieb : tamis en laiton.

goutte à goutte dans la partie supérieure de l'appareil remplie d'eau, l'indicateur compte-gouttes, et par le tube *r* vers l'organe à graisser. A travers les parois en verre du réservoir et de l'indicateur compte-gouttes, on peut observer la hauteur du niveau de l'huile dans le réservoir et suivre la marche du graissage. Le tamis en laiton qui se trouve dans la partie inférieure du réservoir à huile est destiné à retenir les impuretés que celle-ci peut contenir. La consommation d'huile est réglée au moyen du curseur O, mobile sur le levier H.

Dans la presse horizontale de WITTFELD (fig. 42), le piston com-

presseur est poussé lentement en avant par la tige oscillante H, agissant sur un mécanisme particulier. Ce dernier se compose de

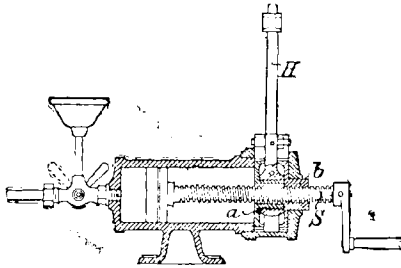


Fig. 42. — Presse horizontale de Wittfeld.

deux roues à rochet avec nombre de dents différents, dont *b* est munie d'un pas de vis pour la tige du piston S pourvue d'un filet, tandis que *a* glisse par l'intermédiaire d'un coin dans une rainure de S. La rotation des deux roues à rochet est produite par un cliquet commun, et de façon que *a*, avec la tige du piston S, avance plus vite dans le sens de la rotation, que par conséquent l'avancement de S sous l'action de la roue *b* soit moindre que celui qui correspond au pas de la vis. Afin d'arrêter automatiquement le mouvement en avant du piston, la tige S est pourvue d'un anneau avec pas de vis, que l'on déplace suivant la longueur de course que l'on veut donner au piston. Dès que cet anneau s'applique contre la face antérieure de la roue *b*, celle-ci tourne avec la même vitesse que *a*; un mouvement en avant du piston devient alors impossible.

KLEIN, SCHANZLIN et BECKER disposent verticalement leur cylindre compresseur et remplacent le mécanisme de WITTFELD par une commande à vis sans fin (fig. 43).

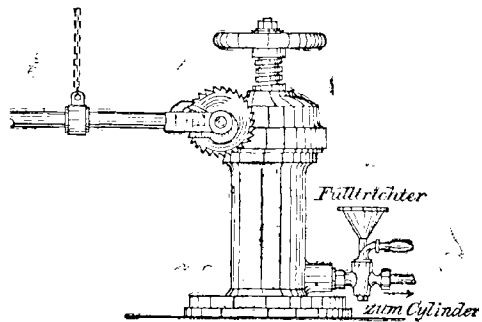


Fig. 43. — Appareil de Klein, Schanzlin et Becker.

Fülltrichter : entonnoir de chargement; Zum cylinder : tuyau aboutissant au cylindre.

ESSAIS PHYSIQUES

III. Caractères extérieurs

La couleur, l'aspect, l'odeur, la consistance fournissent déjà à l'observateur exercé de précieuses indications, permettant de se

rendre compte jusqu'à un certain point de la qualité de la matière, de classer celle-ci et d'établir la marche à suivre pour l'essai ; ces caractères sont généralement observés dans un verre à expériences. L'odeur sera le plus souvent reconnue d'une façon encore plus nette en étendant une petite quantité de la matière dans la paume de la main ; elle sert fréquemment à reconnaître de grossières additions d'huiles grasses, de goudron de houille, d'huile de résine et de parfum.

a. Couleur. — Pour les huiles claires, il faut indiquer la couleur correspondant à une couche de 10 centimètres d'épaisseur, s'il s'agit d'un essai tout à fait précis. On exécutera des mesures exactes de la couleur dans le colorimètre de STAMMER (voy. p.41) ; mais cette détermination n'est que rarement exigée pour les huiles pour machines.

La couleur varie, suivant le degré d'épuration, de l'incolore (*paraffinum liquidum*) au jaune, au jaune rougeâtre, etc., jusqu'au rouge sang, l'examen étant pratiqué à la lumière transmise. Les huiles claires non traitées par des agents destinés à détruire la fluorescence (nitronaphtaline, couleurs d'aniline) sont toutes fluorescentes, les huiles américaines avec un reflet vert d'herbe intense, les huiles russes avec un reflet bleuâtre.

Si l'on a des doutes relativement à la fluorescence, l'examen de la couleur d'une goutte de l'huile déposée sur un papier noir glacé fournira une indication décisive ; les huiles fluorescentes paraissent alors bleu foncé, tandis que les huiles traitées par des agents défluorescents offrent un aspect presque noir. (Relativement à la recherche de ces agents, voy. plus loin *Essais chimiques*, XXI).

Les huiles qui contiennent de grandes quantités de résidus de distillation et qui n'ont pas été filtrées sur de l'argile à foulon sont opaques et offrent une couleur variant du brun au noir verdâtre. Telles sont les huiles pour wagons de chemins de fer et pour locomotives, les huiles pour petits chemins de fer de mines et autres. Toutes les huiles pour machines sont distillées et sont par suite transparentes lorsqu'on les examine dans le verre à expériences.

Parmi les huiles pour cylindres de machines à vapeur, se trouvent des produits de distillation rougeâtres et transparents dans le verre à expérience, ou des résidus éclaircis au même degré par filtration sur de l'argile à foulon ou de la terre de Floride (hydrosilicate d'alu-

minium et de magnésium), ou enfin les résidus non filtrés, opaques, dont la couleur varie du noir vert au noir brun. Les particules solides, facilement fusibles, que l'on voit sous forme de couches minces dans les huiles pour cylindres, proviennent de paraffine, de parcelles de brai et ou de cire minérale. Cette dernière est quelquefois ajoutée aux huiles russes pour cylindres, pour épaissir celles-ci artificiellement.

Des troubles légers dans des huiles denses sont fréquemment occasionnés par de l'eau.

b. Consistance. — Pour juger de la consistance d'après l'aspect extérieur, il y a lieu d'établir les différences suivantes :

Très fluide ou analogue à la consistance du pétrole.

Peu fluide ou analogue à la consistance de l'huile à broches.

Modérément fluide, consistance correspondant à celle des huiles légères pour machines.

Visqueuse, consistance correspondant à celle des huiles lourdes pour machines.

Très visqueuse, consistance correspondant à celle des huiles fluides pour cylindres.

Consistance de pommade (analogue à celle des pommades molles ou des pommades fermes).

Consistance du saindoux.

Consistance du beurre.

Consistance du suif.

Par suite de mouvements et de variations de température avant l'essai, les huiles pour cylindre de machines à vapeur offrent souvent de grandes différences dans leur consistance; une fois elles ne semblent pas coulantes, une autre fois elles le sont. Pour pouvoir se rendre un compte aussi exact que possible de la consistance de ces huiles, on en remplit un petit tube à essais de 15 millimètres de diamètre et de 3 centimètres de hauteur, on chauffe au bain-marie bouillant pendant 10 minutes et ensuite, avant l'essai de la consistance, on laisse encore le tube pendant une heure dans le bain-marie à 20°, en évitant tout mouvement. Pour effectuer l'essai, on incline le tube.

Les huiles contenant du caoutchouc se reconnaissent fréquem-

ment à une consistance particulière : lorsqu'on les laisse couler d'une baguette de verre ou lorsqu'on en prend une goutte entre deux doigts et qu'on écarte ceux-ci, elles filent comme un sirop, essayé de la même façon.

c. Odeur et saveur. — L'odeur caractéristique d'un grand nombre d'huiles peut, dans beaucoup de cas, au moyen d'un traitement convenable par des agents appropriés, être détruite ou atténuée de façon qu'il ne soit plus possible d'y avoir recours comme caractère distinctif de certaines huiles, même lorsque celles-ci ont été grossièrement falsifiées. Une odeur désagréable des graisses concrètes et quelquefois aussi des huiles fluides est souvent masquée au moyen de nitrobenzène, etc. Plus importante qu'un résultat négatif est au contraire la détermination positive d'une certaine odeur, comme celle d'huile de résine, d'huile de goudron de houille, de pétrole, etc. Une odeur de colle des huiles minérales pour cylindres indique en général la présence de graisse d'os ou de pieds, qui, lors de la coction des os ou des pieds, absorbent des éléments ayant l'odeur de la colle. Très caractéristiques sont aussi les odeurs d'huile de navette et d'huile de moutarde ; la première est, en effet, facile à reconnaître dans des mélanges avec les huiles minérales n'ayant le plus souvent qu'une faible odeur.

d. Impuretés mécaniques. — Les impuretés mécaniques, comme les parcelles de paille, des fibres provenant de l'enveloppe de la bonde du tonneau, etc., qu'avec les huiles claires on reconnaît aisément, en examinant l'huile dans le flacon contenant l'échantillon, ou lors de la décantation, peuvent, avec les huiles de couleur foncée, être découvertes, en versant l'huile sur un tamis à mailles fines. On se servira pour cela de tamis avec 1/3 millimètre de largeur de maille. On fait, en général, passer à travers un pareil tamis au moins 250 centimètres cubes d'huile.

IV. Poids spécifique

Le poids spécifique des huiles minérales sert principalement de caractère distinctif pour la classification d'huiles minérales de pro-

venance déterminée et connue, et sa détermination sert d'épreuve d'identification et de comparaison.

La limitation du poids spécifique, relativement aux usages auxquels les huiles sont destinées, n'est pas nécessaire. Ce n'est que lorsqu'on exige des huiles d'une certaine provenance que l'on doit fixer pour la classification des limites de poids spécifiques déterminées, mais pas trop étroites.

A. Oléoaréomètre normal. — Le poids spécifique des matières grasses liquides, des cires et des huiles minérales est déterminé, si l'on dispose de quantités suffisantes de matière, à l'aide des aréomètres normaux, vérifiés légalement pour les huiles minérales lourdes (température normale = 15°, unité eau à + 4°) ¹.

Après que l'huile a séjourné un long temps dans le laboratoire, on en verse une certaine quantité dans des éprouvettes de 5 — 6 centimètres de diamètre et d'au moins 50 centimètres de hauteur, placées sur une planchette munie de 3 vis de réglage, et on immerge doucement les aréomètres dans l'huile. Avant de faire la lecture, on laisse s'écouler encore un quart d'heure, de façon à être sûr que l'aréomètre a pris la température de l'huile. Sur le thermomètre de ce dernier, on lit la température correspondant à celle du laboratoire, par exemple 17°,5 et à la hauteur de la surface plane du liquide, on lit le poids spécifique de l'huile qui correspond à la température à laquelle l'expérience est effectuée. Avec les huiles foncées, on lit le poids spécifique sur le bord supérieur et on ajoute au poids trouvé 0,0015 ou 0,0010, suivant que l'échelle en papier est plus courte ou plus longue que 16 centimètres. Lors des lectures, l'aréomètre doit flotter librement dans l'huile.

Les lectures étant ainsi faites, on les réduit à 15° (pour les huiles destinées aux chemins de fer, la température normale est actuellement de + 20°), en ajoutant ou retranchant 0,00065 par chaque degré de différence entre la température de l'expérience et la température normale, suivant que la première est au-dessus ou au-dessous de la température normale.

¹ Les tables nécessaires pour la détermination des densités du pétrole américain et de ses produits à l'aide du thermoaréomètre ont été dressées par la Commission d'étalonnage normal.

Exemple :

Poids spécifique lu.	0,9010 à 17°,5
Correction pour la lecture du niveau	+ 0,0010
Correction pour la température $2,5 \times 0,00065$	+ 0,0016
Poids spécifique à la température normale de 15°	0,9036

D'après MENDELEJEFF, il faut appliquer les corrections suivantes aux poids spécifiques des produits lourds de la distillation du pétrole russe de limites d'ébullition différentes :

Pour les poids spécifiques de :	Correction par degré de température .
0,860 — 0,865	0,000700
0,865 — 0,870	0,000692
0,870 — 0,875	0,000685
0,875 — 0,880	0,000677
0,880 — 0,885	0,000670
0,885 — 0,890	0,000660
0,890 — 0,895	0,000650
0,895 — 0,900	0,000640
0,900 — 0,905	0,000630
0,905 — 0,910	0,000620
0,910 — 0,920	0,000600

b. Petits aréomètres. — Si l'on ne dispose que de petites quantités d'huile et si l'indication du poids spécifique jusqu'à la troisième décimale est considérée comme suffisamment exacte, on peut se servir des petits aréomètres normaux, longs de 16 centimètres environ, dont on peut se procurer tout l'assortiment (poids spécifiques de 0,640 à 0,940) près des « Fabriques berlinoises réunies d'ustensiles de laboratoire ». Ces aréomètres ne sont pas munis de thermomètres, de sorte que la température de l'huile doit être mesurée. Lorsqu'on se sert de ces aréomètres, qui conviennent surtout pour le contrôle de la fabrication, on verse l'huile dans de petites éprouvettes d'environ 3 — 3,5 centimètres de diamètre et 16 centimètres de hauteur.

c. Picnomètre. — Pour de petites quantités d'huile même insuffisantes pour la détermination avec les petits aréomètres, pour les huiles à cylindres visqueuses, dans lesquelles l'aréomètre descend trop lentement et surtout pour les expériences dans lesquelles les poids spécifiques déterminés ne doivent, même dans la quatrième décimale, être entachés que de légères erreurs (0,0001-0,0004), on se sert, pour la détermination du poids spécifique, de picnomètres

(flacons à densité) de 15 à 50 centimètres cubes de capacité, avec tube latéral *a* et thermomètre *b* (fig. 44).

Les picnomètres sont d'abord pesés vides et ensuite avec de l'eau distillée à la température de l'appartement, quelle qu'elle soit. Le poids de l'eau est réduit, à l'aide de tables spéciales ¹, à l'eau à + 4°.

Cette valeur représente la valeur en eau ou le volume du picnomètre; elle est corrigée de temps en temps, tous les trois mois, par exemple, par une nouvelle pesée. Pour les déterminations des poids spécifiques des huiles, il est nécessaire que l'huile versée dans le picnomètre marque pendant un quart d'heure au moins une température constante. Dans ce but, on place d'abord le picnomètre sous le thermomètre, dans un petit bain-marie en terre, entouré de feutre et qui contient de l'eau à la température de l'appartement, quelle que soit celle-ci. Au bout

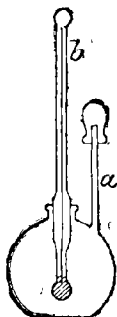


Fig. 44. — Picnomètre.

d'une heure environ, on met le thermomètre en place et on l'observe jusqu'à ce que la hauteur de la colonne mercurielle ne varie plus. Lorsque l'huile a pris la température de l'eau, elle doit remplir complètement le tube latéral *a*. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait réchauffer le bain en y ajoutant un peu d'eau chaude jusqu'à ce que, la température demeurant constante, le tube *a* soit rempli. L'instrument est ensuite retiré rapidement du bain, en le saisissant par son col (mais non par la partie renflée) et il est ensuite séché avec un linge, le tube *a* ayant été préalablement fermé avec le capuchon de verre qui accompagne l'instrument et l'on pèse ensuite ce dernier avec tous ses accessoires. Le poids spécifique à la température de l'appartement rapporté à l'eau à + 4° est réduit à la température prescrite, comme il est dit plus haut (Relativement au picnomètre étalonné du D^r GÖCKEL).

Les huiles pour cylindres, depuis la consistance visqueuse jusqu'à celle d'une pommade, qui ne coulent convenablement que vers 25°, doivent être chauffées dans un gobelet de verre avant d'être versées dans le picnomètre, et il faut, de la façon décrite plus haut, les maintenir à une température constante dans le bain-marie à environ 22-25°.

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalische-Chemische Tabellen*.

Lorsqu'il se montre des bulles d'air lors du remplissage du picnomètre, on laisse celles-ci se rassembler à la surface et on les élimine en approchant une baguette de verre chauffée. Avec les huiles visqueuses, dans lesquelles les bulles d'air ne montent pas spontanément ou seulement très lentement à la surface, on place le vase dans l'eau chaude, et, après élimination des huiles rassemblées à la surface, on le refroidit à la température désirée, en ajoutant un peu d'huile.

Avec de *très petites quantités* d'huile (quelques centimètres cubes) insuffisantes pour remplir un petit picnomètre, on peut cependant, malgré cela, se servir de l'instrument, en procédant de la manière suivante : On remplit le picnomètre avec de l'eau seulement jusqu'à une faible distance au-dessous de l'orifice intérieur du tube α , on pèse, on remplit ensuite avec de l'huile et on place le thermomètre de façon qu'il ne pénètre pas d'eau dans le col ou dans le tube α . Après avoir essuyé le picnomètre, on pèse de nouveau son contenu. Il est évident que l'eau et l'huile, cette dernière, avant d'être versée dans le picnomètre, doivent être maintenues à une température constante.

Si de la *valeur en eau* du picnomètre, on retranche l'eau w_1 , qu'il contient, on connaît la quantité d'eau w_2 , qui est déplacée par la petite quantité d'huile O ; $\frac{O}{w_2}$ est alors le poids spécifique de l'huile à la température de l'expérience. La réduction à $+ 15^\circ$ a lieu comme à l'ordinaire.

Avec l'huile de goudron de houille, le brai de pétrole, etc., qui sont plus lourds que l'eau, on procède comme il suit : Sur le fond du vase, on verse une petite quantité de la substance, fondue si c'est nécessaire, on pèse, puis on remplit complètement le vase avec de l'eau et on pèse de nouveau, après avoir séché le vase plein.

TABLEAU X

Poids spécifiques de différentes huiles à + 15°

Pétrole	Huiles à broches, huiles à paraffine, etc.	Huiles pour machines des plus légères aux plus lourdes	Huiles pour cylindres
<i>Huiles minérales russes</i>			
0,800 — 0,830	0,850 — 0,900	0,900 — 0,911	0,909 — 0,932 (rarement jusqu'à 0,95)
<i>Huiles minérales américaines</i>			
0,780 — 0,800	0,840 — 0,907	0,875 — 0,914	0,883 — 0,895
Huile de résine lourde	Huile de goudron de houille	Huile de goudron de lignite	Huiles végétales non siccatives
0,973 — 0,982 (huile riche en résine jusqu'à 1,0)	1,090 — 1,100	0,890 — 0,974	0,913 — 0,925
Huiles végétales demi-siccatives	Huiles végétales siccatives	Huiles de pieds, huiles d'os	Cires liquides, par exemple, huile de spermaceti
0,921 — 0,936	0,923 — 0,940	0,913 — 0,917	0,876 — 0,884
Huile de foie de morue	Huile de baleine	Huile de marsouin	Huile de phoque
0,922 — 0,931	0,919 — 0,930	0,926 — 0,938	0,915 — 0,930

d. Méthode par l'alcool. — Si l'on ne dispose pour l'essai que de quantités d'huile extrêmement faibles ou s'il s'agit de graisses solides à la température de l'appartement, comme le suif, le blanc de baleine, etc., on peut aussi, mais seulement pour les produits insolubles dans l'alcool dilué, avoir recours à la méthode par l'alcool.

Pour appliquer cette méthode, on fait tomber avec précaution des gouttes de l'huile ou de la graisse fondue dans quelques alcools de poids spécifiques différents et l'on remarque entre [quelles valeurs numériques se trouve le poids spécifique cherché. On modifie ensuite le poids spécifique de l'alcool qui se rapproche le plus de celui de la matière grasse, et dans ce but, en agitant avec un thermomètre, on y ajoute de l'alcool très dilué ou de l'alcool absolu, jus-

qu'à ce qu'une goutte de l'huile ou de la graisse fondue flotte dans l'alcool, c'est-à-dire remonte à la surface ou tombe au fond de l'alcool. Le poids spécifique de cet alcool, déterminé à l'aide du picnomètre ou de la balance de MOHR, indique le poids spécifique de la matière grasse, lequel doit ensuite être réduit, comme à l'ordinaire, à la température normale. Il faut éviter la présence de bulles d'air dans la matière grasse et dans l'alcool.

e. Détermination du poids spécifique à haute température. — S'il s'agit de déterminer à une

haute température, à 100° par exemple, le poids spécifique de matières lubrifiantes analogues à la vaseline ou encore plus consistantes, on se sert du picnomètre de SPRENGEL (fig. 45) ou de la balance de MOHR-WESTPHAL, avec plongeur convenablement disposé, muni par conséquent d'un thermomètre indiquant la température jusqu'à 105°.

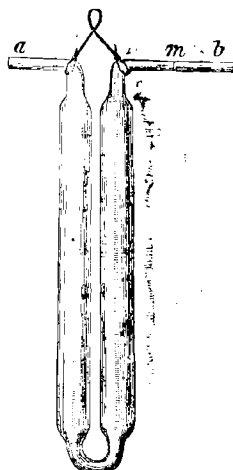


Fig. 45. — Picnomètre de Sprengel.

4. Le picnomètre de SPRENGEL, rempli d'eau à la température de l'appartement jusqu'à la marque *m* est pesé et avec le poids de l'eau on calcule celui du même liquide à 4° (unité). On emplit ensuite le picnomètre par aspiration avec le corps gras fondu, *b* étant immergé dans ce dernier et l'on chauffe au bain-marie à température constante, jusqu'à ce que le corps gras ne se dilate plus. Lorsqu'il en est ainsi, on enlève l'excès en *a*, à l'aide d'un morceau de papier à filtrer roulé, de sorte que la matière arrive dans le tube *b* exactement jusqu'à la marque *m*; on laisse refroidir le tube et on le pèse après l'avoir nettoyé.

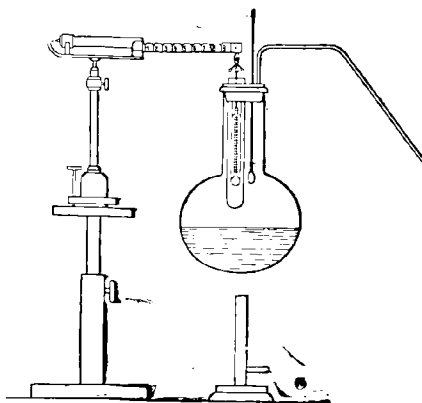


Fig. 46. — Balance de Mohr.

2. A l'aide de la balance de MOUR (fig. 46), on détermine le poids de la matière grasse chauffée à 98-100° au bain-marie bouillant dans un tube à essais de 2 centimètres de diamètre. Lorsque la température de la matière, par exemple 98°, étant devenue constante, le fléau de la balance est en équilibre, le poids spécifique est égal au poids que l'on a fait agir sur le fléau pour obtenir cet équilibre.

V. Coefficients de dilatation.

Les coefficients de dilatation servent pour la réduction des poids spécifiques aux différentes températures, pour le calcul de l'espace libre à laisser dans les vases, dans lesquels les huiles sont transportées.

a. Ces valeurs sont obtenues soit par détermination des poids spécifiques à différentes températures, soit par lecture directe de la dilatation dans un dilatomètre. Dans ce dernier cas, on aura recours aux dispositifs imaginés par l'auteur (fig. 47 à 50), à l'aide desquels on peut effectuer en même temps l'essai de huit huiles et qui permettent de maintenir facilement la constance de la température à un degré quelconque.



Fig. 47.
— Dilatomètre de Holde.

Les dilatomètres d'une contenance de 30 centimètres cubes environ sont de forme sphérique et ils ont un col gradué de 0,7 millimètres de diamètre avec une capacité de 850 millimètres cubes. Le volume initial de l'huile à la température de l'appartement est déterminé dans un grand bain-marie (deux grands gobelets de verre placés l'un dans l'autre fig. 48). Plus tard, les dilatomètres sont maintenus à température constante au moyen d'un bain de vapeur B (fig. 49). Le bain-marie B est chauffé par le bain de vapeur A, qui doit lui-même être chauffé à l'aide d'un brûleur de BUNSEN. Suivant la température désirée, le bain de vapeur est chargé d'éther éthylique (point d'ébullition 35°), de bromure d'éthyle (point d'ébullition 38°), de chloroforme (point d'ébullition 61°), de sulfure de carbone, d'alcool, etc. Le réfrigérant *c* sert pour la condensation des vapeurs. On peut placer en même temps dans le bain-marie 10 dilatomètres suspendus dans des anneaux en caoutchouc, ainsi qu'un thermomètre normal indiquant les dixièmes de degré. Les huiles sont aspirées dans les dilatomètres,

comme le montre la figure 30, à l'aide de tubes capillaires en cuivre ou en laiton. Les dilatomètres sont vidés par insufflation d'air au moyen du même dispositif. La bulle d'air, qui, fréquemment après qu'on a retiré le capillaire du dilatomètre, reste adhérente dans l'huile à la partie inférieure du col tubulaire, peut généralement être éliminée par une courte aspiration, répétée plusieurs fois à l'aide du capillaire. Pour enlever l'huile qui adhère à la paroi, on se sert d'un fil métallique muni à une de ses extrémités d'un petit tampon d'ouate. Les dilatomètres qui ont servi sont plus tard nettoyés avec de l'éther éthylique, que l'on y introduit à l'aide d'un entonnoir à tube capillaire; les restes d'éther sont expulsés par insufflation d'air.

Avant l'emploi, les tubes doivent être exactement calibrés par plusieurs pesées avec du mercure ou par détermination du poids de plusieurs fractions d'égale longueur, d'une colonne de mercure pesée, introduite dans le tube.

On peut en introduisant un fil de verre mince faire tomber le mercure dans un petit gobelet de verre, préalablement pesé avec le fil de verre. Avec les poids obtenus, on calcule le volume du mercure ou des sections du tube. (Relativement au dilatomètre étalonné du Dr GÖCKEL, voy. p. 226.)

On doit dresser pour tous les tubes des tables de correction. La capacité de la boule jusqu'à la marque zéro est déterminée par pesée avec de l'eau ou de l'huile; ces pesées sont rapportées au vide; mais les pesées de colonnes de mercure du tube n'ont pas besoin d'être rapportées au vide, parce que les erreurs résultant de la négligence de cette correction ont trop peu d'importance.

b. Pour le calcul de α , on se sert de la formule :

$$\alpha = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t)V} + c,$$

dans laquelle V est le volume initial de l'huile pour la température t ; V_1 le volume à une plus haute température t_1 et c le

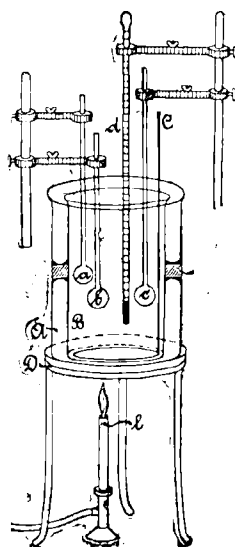


Fig. 48. — Bain-marie de Holde.

coefficient de dilatation du verre : 0,000025. Les coefficients de dilatation de différentes huiles minérales de graissage typiques, déterminés d'après cette formule pour différents intervalles de température, sont les suivants :

c. Les valeurs pour α se sont élevées aux températures entre + 20 et + 70° à 0,00070 — 0,00072 avec les huiles minérales lourdes

et visqueuses pour machines et wagons (poids spécifique 0,908 au moins). Avec celles de ces huiles qui tiennent en suspension des particules de vaseline ou de brai solides au-dessous de 20°, α , entre 12 et 20° par suite de la fusion des particules solides, est plus élevé qu'avec les autres huiles liquides tout à fait homogènes ; il est alors égal à 0,00075 — 0,00081.

Pour les huiles très fluides (poids spécifique — 0,905 à 15°) employées pour le graissage de pièces à marche légère, comme, par exemple, les broches, les petites dynamos, etc., α est plus élevé que pour les huiles lourdes pour machines ; il est égal à 0,00072 — 0,00076 entre 20 et 78°.

Pour les huiles minérales fluides homogènes, α s'élève lentement avec la température, comme cela a lieu pour les autres liquides homogènes.

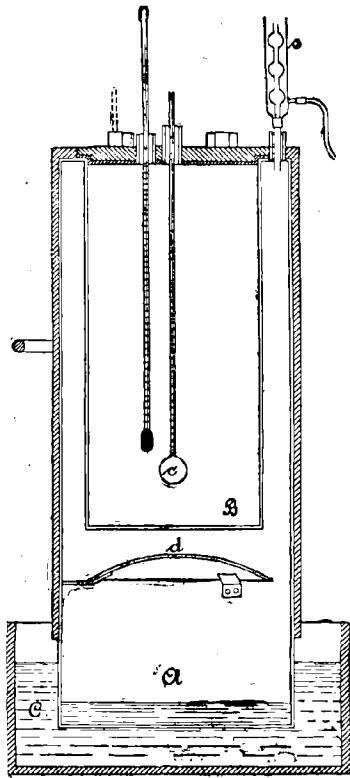


Fig. 49. — Bain de vapeur de Holde.

Pour les huiles qui tiennent en suspension des particules de vaseline ou de brai facilement fusibles, α s'abaisse d'abord à mesure que s'élève la température, jusqu'à liquéfaction complète de toutes les particules fusibles ; α commence ensuite à s'élever avec la température.

La paraffine, lorsqu'elle entre en fusion, subit une plus grande dilatation que les particules d'huiles liquides ; c'est pour cela que le poids spécifique et le degré de fluidité des dissolutions complète-

ment fluides de paraffine dans d'autres huiles sont moins élevés que les valeurs correspondantes des huiles primitives. Les dissolutions à 1 — 1,5 p. 100 de paraffine dans les huiles russes, pauvres en paraffine, produisent un abaissement du degré de fluidité de 10 à 15 p. 100 et du poids spécifique de 0,001 à 0,003.

Pour les huiles minérales de provenance différente, mais d'égale viscosité, α est assez différent, ce qui est en rapport avec la différence de la composition chimique ; en outre, le changement mentionné de α lorsqu'on chauffe les huiles permet de reconnaître les particules de paraffine ou de brai facilement fusibles.

Les coefficients de dilatation d'un grand nombre d'huiles minérales de graissage type pour wagons et machines sont inscrits dans le graphique représenté par la figure 31 et qui montre les variations de la dilatation aux différentes températures.

Dans les tableaux X *a* et *b*, sont indiqués les coefficients de dilatation d'huiles américaines pour cylindres et pour machines avec leurs autres propriétés.

La chute constante des coefficients de dilatation des huiles à cylindres, lorsqu'on les chauffe de 20 à 80°, mérite d'être signalée, tandis que, avec toutes les huiles pour machines d'une fluidité homogène, α augmente sous l'influence du chauffage.

Dans les huiles pour cylindres, il y a par conséquent des particules de substances analogues à la vaseline ou à la cire minérale, qui fondent à mesure que s'élève la température et se dilatent alors fortement.

d. La correction pour la réduction du poids spécifique d'une température donnée à une température plus haute ou plus basse s'élève pour les huiles minérales de graissage liquides, par chaque degré de température, à 0,00063 — 0,00072, ou en moyenne à environ 0,00065.

Lors de la détermination du poids spécifique à l'aide du picnomètre aux degrés de température supérieure à 30°, il y a aussi lieu de tenir compte de la dilatation du picnomètre lui-même.

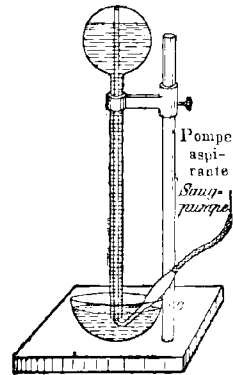


Fig. 50. — Remplissage du dilatomètre d'après Holde.

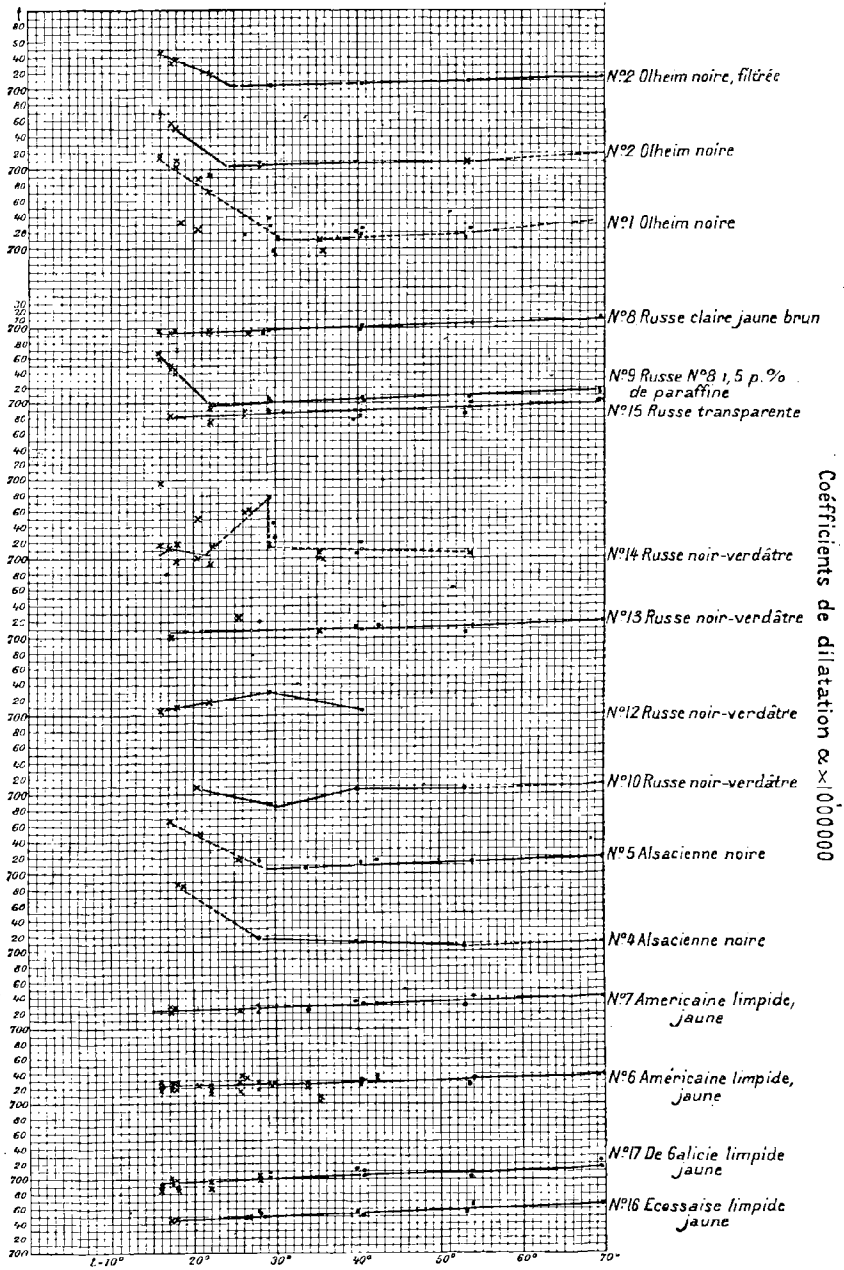


Fig. 51. — Coefficients de dilatation d'huiles minérales de graissage types pour wagons et machines.

TABLEAU Xz.

N°	Couleur, transparence	Poids spécifique à 15° X 10 000	Viscosité à degrés centigr.		Point de solidification dans le tube d'essais		Point d'indammabilité Pensky-Martens degrés centigrades	α.105 entre degrés centigrades		
			100	150	Degrés centigr.	Consistance		20 — 35	35 — 61	61 — 78
1	Vert foncé, non transparente.	8 946	2,97	4,32	+ 25	Pommade épaisse	232	809	755	730
2	Noir verdâtre, non transparente.	9 078	3,50	4,40	—	—	270	896	794	702
3	Vert foncé, non transparente.	9 028	3,91	4,36	0	Pommade épaisse	267	820	788	710
4	Idem	9 030	3,91	—	0	Pommade peu épaisse	270	846	742	696
5	Noir verdâtre, non transparente.	9 029	4,27	4,40	—	—	259	806	700	710
6	Noir brun, non transparente	9 466	6,00	4,51	—	—	278	481	702	683
7	Noire, non transparente.	9 465	6,40	4,50	—	—	263	670	741	694

TABLEAU Xb.

Nos	Couleur, transparence	Poids spécifique à 15° X 10 000	Viscosité à degrés centigrades		Point d'indammabilité Pensky - Martens degrés centigr.	α.106 entre degrés centigrades		
			20	50		20 — 35	35 — 61	61 — 78
1	Jaune verdâtre, claire.	8 996	9,5	2,70	201	726	732	740
2	Verte, rouge brun, claire	8 932	19,2	4,35	197	741	735	736
3	Verte, rouge brun, transparente	8 834	25,4	4,50	186	726	738	757

La correction pour le poids spécifique des huiles à cylindres analogues à la vaseline ou très peu fluides, pour lesquelles α a été trouvé entre 0,000777 et 0,000876 ¹, on peut admettre en moyenne 0,00075. On a aussi trouvé parfois des valeurs plus faibles.

Pour les pétroles de Roumanie, il est égal, d'après SINGER ², à 0,00073—0,00079.

VI. Viscosité

La viscosité des huiles est maintenant déterminée presque généralement dans les bureaux d'essais techniques et dans les fabriques

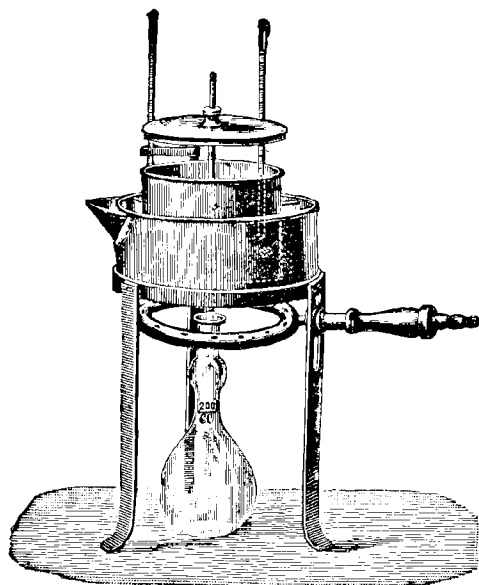


Fig. 52.— Viscosimètre d'Engler ; vue extérieure.

d'huiles minérales du continent à l'aide de l'appareil d'ENGLER, qui doit sa préférence à la grande simplicité de sa disposition ³ (fig. 52 et 53).

Comme les premiers viscosimètres de VOGEL, de COLEMAN, de FISCHER, etc., l'appareil d'ENGLER ne permet qu'un classement des huiles d'après leur viscosité (voy. cependant c, 2), par détermination du temps qu'elles mettent à s'écouler d'un petit tube étroit dans des conditions déterminées

sous la même pression initiale et à la même température ⁴. L'appareil présente un défaut auquel on ne peut remédier que par des complications assez grandes.

¹ *Mitteilungen*, 1895. *Ergänzungsheft*, V, 23.

² *Chem. Revue*, 1896, p. 298.

³ Le viscosimètre de G. LUNGE consiste en un instrument analogue à un aréomètre, dont la rapidité avec laquelle il s'enfonce dans l'huile donne la mesure de la viscosité. Cet instrument est employé pour essayer la colle, le goudron, les solutions de sucre, etc., tandis qu'on a conservé jusqu'à présent pour l'essai des huiles de graissage le viscosimètre plus ancien d'ENGLER.

⁴ *Zeitschr. d. Vereins, d. Ing.*, 1885, p. 882.

Au défaut qui consiste dans les variations de l'intensité de la pression lors de l'écoulement de l'huile, il est obvié, par exemple, dans le viscosimètre de NOBEL-LAMANSKY ; mais ce dernier appareil exige un service beaucoup plus compliqué que celui d'ENGLER et il ne peut être employé qu'avec un chauffage très modéré.

a. Instructions pour l'emploi de l'appareil simple d'Engler.

1) *Description de l'appareil.* — Le vase A (fig. 53) duquel l'huile doit s'écouler, sert pour recevoir l'échantillon de l'huile à essayer et au moment de l'essai, il est rempli avec celle-ci jusqu'à la pointe de c, tandis que le petit tube d'écoulement a, qui est en platine, est bouché avec la lige de bois b, passant à travers le couvercle A₁. La température de l'échantillon d'huile est réglée au moyen du bain B, que l'on remplit d'eau ou d'huile minérale à point d'ébullition élevé. Le brûleur annulaire servant pour le chauffage est mobile. Dans le ballon mesureur, qui est muni de deux traits de jauge à 200 et à 240 centimètres cubes, on recueille l'huile ou l'eau qui s'écoule.

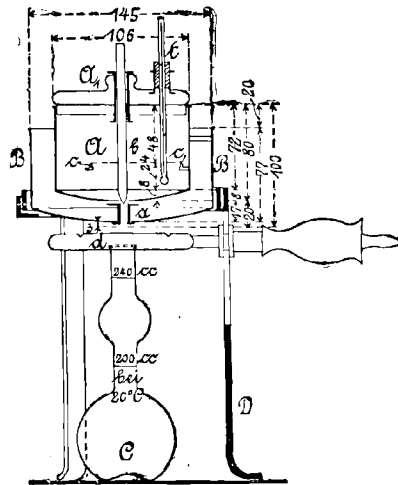


Fig. 53. — Viscosimètre d'Engler ; coupe verticale.

La viscosité (nommée ordinairement *degré de fluidité*) est exprimée par le quotient obtenu en divisant le temps nécessaire pour l'écoulement de 200 centimètres cubes d'huile à la température de l'expérience par celui que nécessite l'écoulement de 200 centimètres cubes d'eau à 20°.

2. Dimensions de l'appareil¹.

	Limite d'erreur permise
Diamètre du tube supérieurement 2,40 mm., inférieurement 2,80 mm.	± 0,01 mm.
Longueur du tube 20 millimètres.	± 0,10 »
Hauteur des pointes indicatrices du niveau de l'huile au-dessus de l'orifice supérieur d'écoulement 32 millimètres	± 0,30 »

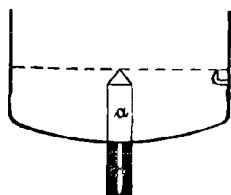
¹ Le constructeur BEHM, de Karlsruhe, fournit tous les instruments de mesure nécessaire pour le contrôle de l'appareil.

Pour contrôler cette hauteur, on mesure, comme le montre la figure 54, la différence entre le volume de l'eau lors du remplissage jusqu'à la marque, et celui qui a été déterminé lors du remplissage jusqu'à la pointe de la cheville métallique normale α , qui se trouve à 52 millimètres au-dessus de l'extrémité inférieure du petit tube. Cette différence fait connaître la grandeur de l'erreur.

Limite d'erreur permise

Diamètre du vase 105 millimètres.	± 1 millimètre
Hauteur de la partie cylindrique du vase 24 millimètres	± 1 »
Capacité jusqu'aux marques c 240 centimètres cubes.	± 4 centimètres cubes

Les ballons mesureurs doivent avoir chacun un trait de jauge à 200 et à 240 centimètres cubes (voy. cependant à la page 135).



Le vase A destiné à recevoir l'huile (fig. 53) doit être fortement doré intérieurement; le petit tube d'écoulement doit être en platine et la paroi intérieure doit être parfaitement polie (Lorsqu'on a généralement à essayer des huiles minérales exemptes d'acides, on pourrait se contenter de vases et de tubes en laiton, D. HOLDE).

Fig. 54. — Viscosimètre d'Engler; schéma indiquant le mode de contrôle de la hauteur de l'indicateur de niveau.

3. *Étalonnage avec de l'eau.* — Lors de la livraison de l'appareil, on détermine, comme il va être dit, l'unité de calcul, c'est-à-dire le temps d'écoulement de l'eau. De temps en temps (environ tous les six mois), surtout lorsqu'il vient à se produire des perturbations, cette valeur est contrôlée.

Le vase et le petit tube d'écoulement sont d'abord nettoyés avec soin avec de l'alcool et de l'éther. Après avoir mis en place la tige de fermeture b absolument propre, mais non mouillée préalablement avec de l'huile, on verse dans l'appareil à l'aide d'un ballon jaugé de l'eau distillée filtrée, à 20° environ, exactement jusqu'à la hauteur de la pointe c et en réglant la température du bain on maintient l'eau exactement à 20°. On laisse ensuite, sans mesurer le temps, écouler toute l'eau et on la retourne immédiatement dans le vase; après avoir remonté de nouveau la tige obturatrice, on laisse écouler environ 5—10 centimètres cubes d'eau, que l'on retourne dans l'appareil; après avoir enlevé le thermomètre, on soulève légèrement, et

pendant un court instant, la tige obturatrice *b*, de façon à remplir le tube d'écoulement d'une quantité d'eau suffisante pour qu'une goutte reste suspendue à son orifice inférieur et ensuite, à l'aide d'un chronoscope indiquant exactement $\frac{1}{5}$ de seconde, on mesure le temps d'écoulement de 200 centimètres cubes d'eau, la surface de celle-ci étant tout à fait tranquille. On doit répéter l'expérience plusieurs fois, en laissant couler de la même manière d'abord peu d'eau et laissant le petit tube se remplir d'eau. Lorsqu'on a obtenu trois résultats différant l'un de l'autre de 0,4 seconde tout au plus et si les valeurs ne vont pas toujours en diminuant, la première série d'expériences est considérée comme terminée. Ces séries d'expériences sont répétées, après que l'appareil a été nettoyé à la suite de chacune d'elles, jusqu'à ce que les temps d'écoulement restent constants. Cela arrive généralement, si le premier nettoyage a été fait avec soin, dès la deuxième série d'expériences.

Avec les trois dernières valeurs différant l'une de l'autre de 0,4—0,5 seconde tout au plus, qui ont été fournies par la dernière série d'expériences, on forme la valeur exacte du temps d'écoulement de l'eau.

Avec les appareils bien construits, le temps d'écoulement oscille entre 50 et 52 secondes.

4. Détermination du temps d'écoulement des huiles. — Après avoir soigneusement nettoyé l'appareil et avoir bouché l'orifice du tube d'écoulement avec la tige obturatrice, on verse l'huile exactement jusqu'aux pointes indiquant le niveau.

Dans les observations à haute température, l'établissement du niveau exact ne doit être effectué, à cause de la dilatation des huiles, qu'après que l'huile essayée a atteint à peu près la température à laquelle a lieu l'expérience. Les huiles claires, qui contiennent des impuretés mécaniques, et toutes les huiles foncées doivent, avant d'être versées dans l'appareil, être passées à travers un tamis de 0,3 millimètre de largeur de maille.

Avant de verser l'huile, il faut chauffer le bain de façon que celle-ci acquière, aussi rapidement que possible, la température à laquelle l'essai doit être fait. En brassant l'huile soumise à l'essai et l'eau contenue dans le bain avec des thermomètres, on favorise

l'équilibre de la température. En soulevant le couvercle, on peut aussi modérer la température de l'huile. Du reste, le réglage de la température est une affaire d'habitude. On s'est aussi très bien trouvé, par exemple, d'après KISSLING, de l'emploi d'un grand réservoir à eau particulier, disposé comme un thermostat, duquel l'eau maintenue à une température déterminée arrive au viscosimètre en un courant constant.

Lorsque la température de l'huile est devenue constante, le vase ayant été finalement fermé, on place le ballon-jauge au-dessous de l'orifice d'écoulement, de façon que ce dernier se trouve bien au centre de l'ouverture du vase, et maintenant on soulève la tige de fermeture de l'orifice d'écoulement, en mettant en même temps en marche le mouvement d'horlogerie. Pendant l'écoulement, on a soin de maintenir dans l'huile une température constante en réchauffant avec le brûleur en couronne ou en ajoutant de l'eau froide au bain-marie.

Les différences constantes entre la température du bain et celle de l'huile que l'on tolère sont les suivantes :

0°,05 — 0°,15	à la température d'expérience de	. . .	20°
0°,2	»	»	. . . 30°
0°,4	»	»	. . . 40°
0°,6	»	»	. . . 50°

La température du bain peut même, pendant un temps très court, varier de quantités plus grandes dans un sens ou dans l'autre. La différence peut être élevée à 4—5° à la température de 150°, et dans ce cas naturellement le bain-marie doit être remplacé par un bain d'huile.

Dès que l'huile qui s'écoule a atteint le trait 200 centimètres cubes dans le ballon-jauge, on lit le temps sur le cadran ou on arrête le rouage. Après que l'huile s'est complètement écoulée, on évalue approximativement la quantité d'huile restée en suspension dans l'appareil, en se basant sur le volume d'huile qui se trouve dans le ballon, et d'après cette évaluation on détermine l'erreur de remplissage qui peut exister par rapport au volume normal. Dans les expériences qui sont effectuées à de hautes températures, il y a lieu de considérer la contraction de volume de l'huile écoulée. Par chaque 10° d'échauffement, 240 centimètres cubes d'huile se dilatent de

1,7 centimètre cube. On effectue alors une correction qui par chaque cinq minutes de temps d'écoulement s'élève, pour 1 centimètre cube d'erreur de remplissage, à ± 1 seconde.

Avec les appareils dont les pointes indicatrices du niveau sont convenablement disposées, on doit, avec tant soit peu d'habitude, pouvoir arriver, lors du remplissage, à ne pas commettre une erreur de plus de 2 centimètres cubes en plus ou en moins, c'est-à-dire qu'il ne doit pas y avoir entre la quantité d'huile versée dans l'appareil et celle qui est prescrite une différence de plus ± 2 centimètres cubes. Dans ce cas, on peut négliger la correction de temps pour le remplissage inexact.

Si on ne doit effectuer les déterminations qu'à 1 ou 2 degrés de température, on en fait deux pour chaque degré et on prend la moyenne. Mais entre 20 et 50°, il faut effectuer en des points convenables au moins cinq déterminations et entre 20 et 150° au moins six, dont les résultats sont réunis en une courbe; sur celle-ci on peut relever les temps d'écoulement pour les degrés de température désirés. Les expériences effectuées d'après les indications précédentes sont parfaitement concordantes. Dans les expériences pratiquées au-dessous de 50°, les divergences des différentes expériences d'avec la moyenne s'élèvent pour les huiles très fluides et les huiles très visqueuses à $- 0,5$ p. 100; à $+ 50^\circ$, ces divergences vont jusqu'à $+ 0,5$ p. 100 pour les huiles très fluides, jusqu'à 1,6 p. 100 pour les huiles lourdes pour machines et jusqu'à 3,5 p. 100 pour les huiles pour cylindres. Dans les différents appareils d'ENGLER, la même huile donne à $+ 50^\circ$ des différences de viscosité de 2,5 p. 100 tout au plus.

b. Variation de la viscosité des huiles. — Certaines huiles foncées qui tiennent en suspension de fines particules solides de paraffine ou de brai, offrent avant l'expérience à la température de l'apparement (20°), par suite de fortes variations de température, des divergences dans la viscosité allant jusqu'à 15 p. 100. Sous l'influence d'un chauffage préalable à 20°, la viscosité devient moins grande et cette dernière s'élève par un refroidissement intense. Avec des huiles claires et foncées, obtenues par distillation, qui en couches minces ne contiennent pas de particules solides de paraffine ou

d'asphalte, les divergences en question ne se produiraient pas. Elles seraient donc dues le plus souvent à la fusion sous l'influence du chauffage des particules solides, qui ensuite ne se séparent pas de nouveau complètement pendant le court refroidissement à la température de l'appartement, ou bien à la fusion trop lente des particules de paraffine et de brai séparées en grande quantité par un refroidissement intense. Pour les huiles claires mélangées avec de la paraffine en excès, cette dernière hypothèse a été confirmée par des expériences.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir relativement à la viscosité des valeurs comparables, il convient de tenir compte des divergences dont il vient d'être question de la manière suivante. Pour les huiles dans lesquelles on peut reconnaître lorsqu'elles sont en couches minces de fines particules solides, on admet de prime abord la possibilité d'un changement dans la viscosité déterminée à 20° de $\pm 7-8$ p. 100, ou bien, outre la détermination faite comme à l'ordinaire, on en effectue deux autres : l'une avec l'huile chauffée pendant 10 minutes à 100° et l'autre avec l'huile préalablement refroidie à -15° . Le premier moyen, plus simple, est généralement appliqué, parce qu'il n'y a qu'un petit nombre d'huiles offrant les variations en question ; dans des cas particuliers, par exemple, lorsque les valeurs trouvées se rapprochent d'une limite prescrite, on choisira le deuxième moyen.

c. Raccourcissement des expériences et autres divergences dans la manière ordinaire d'effectuer la détermination de la viscosité. —

Pour les cas où il s'agit d'effectuer de nombreuses déterminations et d'opérer d'une façon continue, on a songé à modifier l'ordre habituel des expériences et la disposition de l'appareil d'ENGLER, afin d'épargner du temps et d'effectuer des expériences à de très hauts degrés de température. Dans toutes les modifications, on a conservé les principes fondamentaux, généralement adoptés, d'après lesquels l'appareil est constant, c'est-à-dire présente les dimensions indiquées précédemment pour les différentes parties qui le composent, de sorte que la comparabilité des résultats avec ceux obtenus à l'aide de l'appareil ordinaire reste entière.

1. *Appareil quadruple.* — Le viscosimètre quadruple (dispositif de

A. MARTENS), dans lequel quatre récipients à huile d'ENGLER sont réunis dans un grand bain-marie W (fig. 55), est employé pour l'essai simultané de quatre huiles. La température du bain peut ici être réglée commodément et plus rapidement que dans le viscosimètre simple au moyen de la roue à palettes T, actionnée par la turbine RS, par apport d'eau froide de E ou par échauffement du bain par une

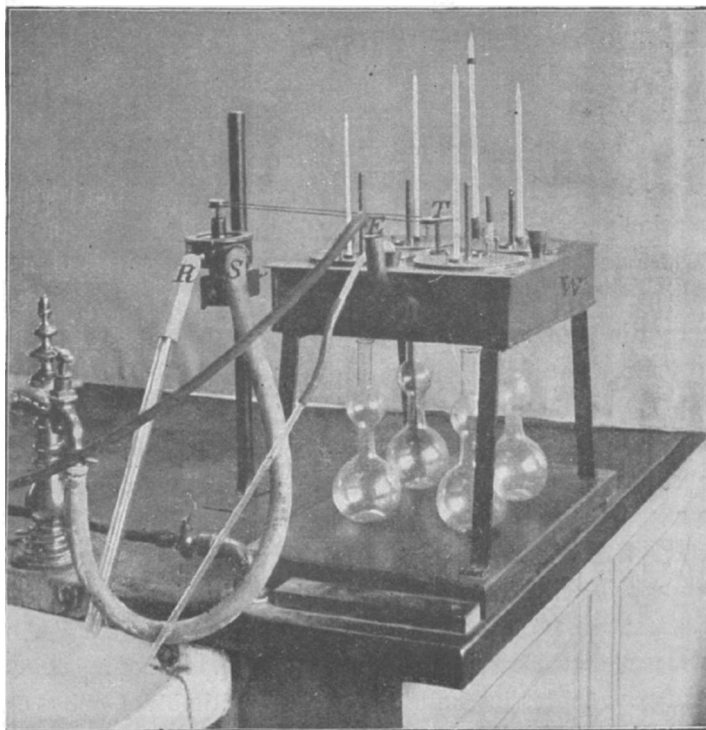


Fig. 55. — Viscosimètre quadruple d'Engler.

petite flamme de gaz. L'essai simultané de plusieurs huiles placées l'une à côté de l'autre procure évidemment une grande économie de temps. La lecture du temps peut être effectuée sur un seul cadran ; il suffit pour cela de faire écouler les huiles l'une après l'autre, par exemple à des intervalles de 10 en 10 secondes, et de noter chaque fois le début de l'écoulement. Le mieux est de se servir dans ce cas d'une montre avec mouvements à secondes et à minutes arrêtables.

A 100°, on peut effectuer des expériences en obtenant rapidement la température prescrite, si l'on a soin de placer dans l'une des

douilles du bain-marie un tube déflegmateur un peu élargi en pointe à son extrémité supérieure ; on ferme ensuite les autres douilles à l'aide de bouchons et l'on maintient en ébullition l'eau du bain-marie, que l'on ne remplit qu'à une hauteur modérée avec ce liquide.

Pour que les ballons puissent être placés de façon que les orifices d'écoulement se trouvent bien exactement au-dessus du centre de leurs ouvertures, la plaque sur laquelle reposent les pieds de l'appareil est munie d'entailles circulaires.

2. Raccourcissement de l'expérience par détermination du temps d'écoulement de volumes de liquide plus petits, le remplissage étant normal. — D'après les expériences de l'auteur, on peut remédier à un des principaux inconvénients de l'appareil d'ENGLER, c'est-à-dire à la longue durée de l'écoulement de 200 centimètres cubes d'huile, qui dans certains cas exige plusieurs heures ; il suffit pour cela de déterminer le temps d'écoulement de plus petits volumes de liquide et de calculer, d'après ce temps, celui qui est prescrit pour l'écoulement de 200 centimètres cubes. Les temps d'écoulement de petits volumes des huiles, par exemple de 50 ou de 100 centimètres cubes sont avec le temps d'écoulement de 200 centimètres cubes dans un même rapport proportionnel pour toutes les huiles, en admettant que celles-ci ne soient pas trop fluides. Pour obtenir le temps d'écoulement de 200 centimètres cubes, il faut multiplier par 5 le temps d'écoulement de 50 centimètres cubes d'huile, et par 2,35 celui de l'écoulement de 100 centimètres cubes. Ce rapport conforme à la loi convient pour toutes les huiles, dont 200 centimètres cubes s'écoulent en trois minutes au moins à la température d'expérience. On se sert dans ce cas comme vases mesureurs des ballons représentés par la figure 56.

Les expériences raccourcies ne sont généralement pratiquées que pour le contrôle des expériences effectuées dans les conditions ordinaires ; on note d'abord, en employant le plus grand ballon (fig. 56) le temps d'écoulement de 100 centimètres cubes et ensuite celui de 200 centimètres cubes. Chaque expérience se contrôle en quelque sorte d'elle-même.

3. Raccourcissement des expériences par détermination du temps

d'écoulement avec un remplissage initial plus petit, par exemple de 45 centimètres cubes. — On n'a pas toujours à sa disposition, pour la détermination de la viscosité, des quantités d'huile aussi grandes que celles qui sont nécessaires pour les expériences usuelles et pour les expériences raccourcies d'après la description précédente. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque l'huile minérale est extraite de mélanges, en vue de l'examen plus approfondi de ses propriétés (voy. plus loin, *Essais chimiques*, XXVIII). L'extraction de quantités d'huile minérale supérieures à 40-50 grammes présente des difficultés, surtout lorsque le mélange ne renferme que quel-

ques unités p. 100 de l'huile. Dans ces cas, on peut aussi avoir recours à la détermination de la viscosité par la méthode abrégée, en versant dans l'appareil d'ENGLER une plus petite quantité d'huile, 43 centimètres cubes, par exemple, chauffée à 20° avant l'expérience et déterminant le temps d'écoulement de 20 centimètres cubes d'huile, avec emploi d'un vase mesureur approprié. Pour calculer dans ce cas

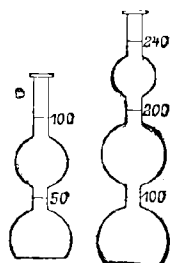


Fig. 56. — Ballons jaugés.

le temps d'écoulement de 200 centimètres cubes il faut multiplier celui des 20 centimètres cubes par 7,24. Il est également convenable, avant de verser l'huile à essayer, de porter le bain de l'appareil à la température d'expérience nécessaire. Au lieu du temps d'écoulement de 20 centimètres cubes et du volume de remplissage de 43 centimètres cubes, on peut naturellement choisir d'autres volumes pour le remplissage et la détermination du temps d'écoulement, après avoir, par des expériences comparatives sur différentes huiles, déterminé les coefficients par la réduction au temps d'écoulement de 200 centimètres cubes.

D'après Gaxs¹, ces coefficients s'élèvent aux chiffres suivants :

Avec un remplissage de	45	50	60	120	cm ³
Et un volume écoulé de	25	40	50	100	»
Pour le temps d'écoulement de 200 cm ³	5,55	3,62	2,79	1,65	

Pour ce qui concerne les températures à choisir lors des expériences, il suffit en général, avec des huiles qui ne sont pas employées en présence de vapeur, par conséquent avec les huiles pour

¹ *Chemical Review*, 1899, p. 221.

broches, pour machines, pour wagons, etc., d'effectuer la détermination à 20 et 50°, et en outre, pour des essais plus approfondis à 30 et 40°.

4. *Expériences à de très hauts degrés de température.* — Comme les huiles pour cylindres à vapeur par exemple, dans les cylindres à

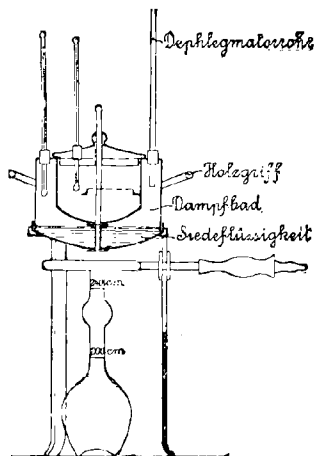


Fig. 57. — Viscosimètre d'Engler pour hautes températures.

Dephlegmatorrohr : tube déphlegmateur ; Holzgriff : poignée en bois ; Dampfbad : bain de vapeur ; Siedeflüssigkeit : liquide fournissant la vapeur.

vapeur surchauffée, sont souvent exposées à des températures pouvant aller jusqu'à 200° et au delà, il est quelquefois exigé que les déterminations de viscosité soient effectuées à 180, 200°, etc. (En réalité, la détermination de la viscosité des huiles pour cylindres à + 50 et + 100° est en général suffisante même pour les huiles à cylindres de vapeur surchauffée). Comme l'appareil ordinaire d'ENGLER, dont les soudures sont faites à la soudure tendre, ne permet pas de fortes élévations de température, et que pour ces chauffages intenses un bain d'huile ne peut pas être employé, parce que l'observateur serait gêné par le dégagement des vapeurs et qu'en outre il est difficile de maintenir la température constante,

on doit se servir, pour les expériences à 180°, 200°, etc., d'un appareil soudé à la soudure dure avec bain de vapeur pour aniline (180°), nitrobenzène (200°), ou remplissage de naphthaline (fig. 57). Les liquides en ébullition donnent une température tout à fait constante ; toutefois, la température de l'huile soumise à l'essai, à cause du rayonnement calorifique impossible à éviter, est naturellement un peu plus basse que celle du bain ; on doit aussi la régler en faisant bouillir le bain avec une intensité plus ou moins grande. Aux hautes températures mentionnées, c'est à peine si, avec les différentes huiles à cylindres, il existe dans la viscosité des différences d'une importance pratique que l'on puisse mesurer à l'aide de l'appareil d'ENGLER.

Modifications du viscosimètre d'Engler. — Afin d'assurer la fixité

de la température du bain et par suite celle de l'huile soumise à l'essai, RAGOSINE a substitué au chauffage direct du bain-marie le chauffage au moyen d'un thermo-siphon comme le montre la figure 58. Le serpentín latéral S est placé au-dessus d'un brûleur à gaz G. Le liquide chauffé devient plus léger et s'élève, tandis que le liquide moins chaud venant du bas prend sa place. Il s'établit ainsi une circulation continue, qui rend uniforme la température de toute la masse du bain-marie. La figure 59 montre une disposition un peu différente, mais basée sur le même principe de la modification apportée par RAGOSINE au mode de chauffage du viscosimètre d'ENGLER.

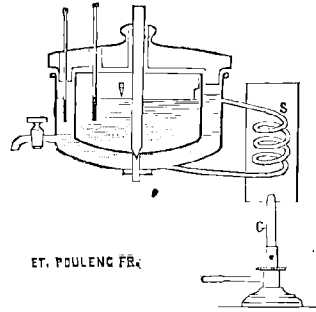


Fig. 58. — Viscosimètre d'Engler modifié par Ragosine.

[UBBELOHDE a également modifié l'appareil d'ENGLER, afin de permettre un réglage plus exact de la température. Dans cette modification, qui est représentée par la figure 60, le récipient à huile A est mieux protégé contre le refroidissement, parce qu'il est environné sur toute sa hauteur par le bain B et parce que le couvercle C est rempli d'une matière conduisant mal la chaleur. Grâce à ces dispositions, il est possible de maintenir la température de l'huile soumise à l'essai à peu près au même degré que celle du bain dans lequel plonge

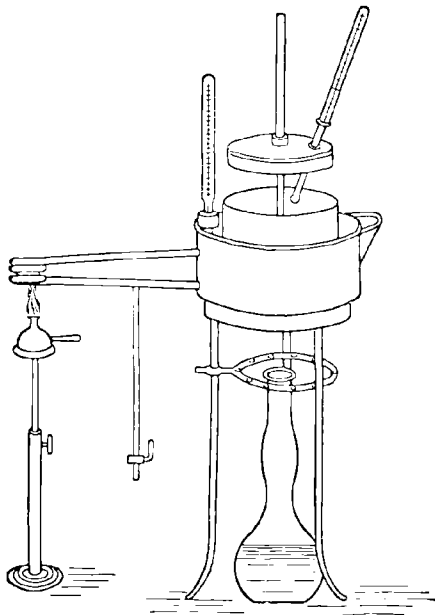


Fig. 59. — Autre forme de viscosimètre d'Engler, modifié par Ragosine.

le vase qui la renferme, ce qui n'est pas possible avec le viscosimètre ordinaire. Dans ce dernier, la température de l'huile essayée n'est que de 96—97°, quand celle du bain est de 100°, ce qui occasionne une erreur de 3-4 p. 100.

L'agitateur R permet d'égaliser la température du bain, résultat qui est facilité par une augmentation de 3 centimètres, du diamètre du vase B. Une simple pince, fixée en D, empêche la tige *b* de retomber

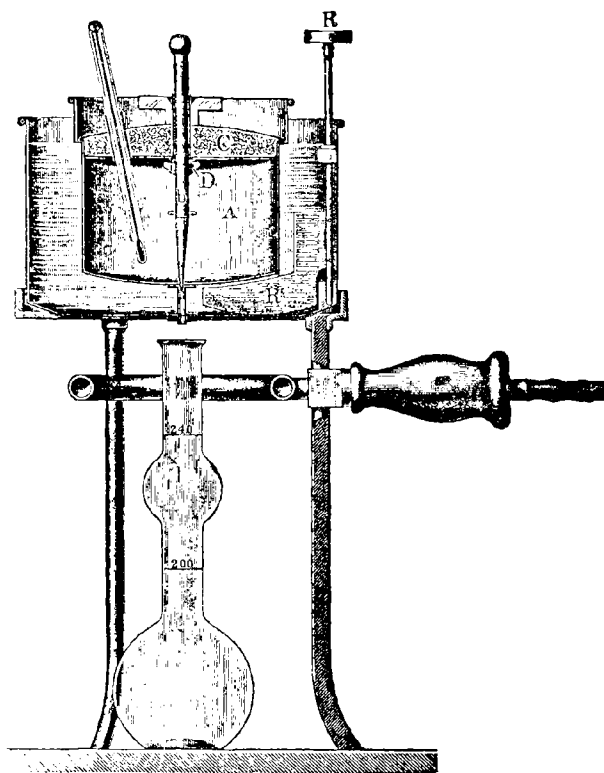


Fig. 60. — Viscosimètre d'Engler, modifié par Ubbelohde.

pendant l'essai, ce qui obligeait souvent autrefois à recommencer l'opération.

d. Autres viscosimètres. 1. *Viscosimètre de LAMANSKY-NOBEL* ¹. — Dans ce viscosimètre, le temps d'écoulement d'un volume déterminé d'huile sert également comme mesure de sa viscosité, mais dans cet appareil l'écoulement de l'huile a lieu sous une pression constante. Nous allons décrire, d'après les figures 61 et 62, la disposition et le maniement de l'appareil, qui est employé depuis longtemps à Bakou, dans les usines de la compagnie NOBEL FRÈRES.

¹ WISCHIN et SINGER, *Chem. Revue*, 1897, p. 89 et 243.

Le vase A, duquel l'huile s'écoule, est muni inférieurement d'un bouchon métallique D, dans lequel est pratiqué l'orifice d'écoulement, qui peut être fermé à l'aide de la baguette métallique M, munie inférieurement d'une pointe en bois; le bain-marie B sert pour le chauffage; il peut être chauffé lui-même par les vapeurs aqueuses dégagées dans la chaudière C. L'agitateur K sert pour répartir uniformément la chaleur dans le bain.

Après que le vase A été complètement rempli d'huile par l'ajutage pour le thermomètre, que porte le couvercle, vissé solidement sur le cylindre extérieur, et lorsque l'huile a été portée à une température constante, on fait écouler l'huile sous pression constante, en soulevant la tige obturatrice. Cette pression constante est produite par le tube de MARIOTTE F, de 10 millimètres de longueur, plongeant dans l'huile. Par ce petit tube, l'air peut arriver dans l'huile jusqu'à une hauteur de 200 millimètres au-dessus de l'orifice d'écoulement E. Cet orifice doit être percé de façon que le temps d'écoulement de 100 centimètres cubes d'eau distillée à 50° et sous une pression de 200 millimètres s'élève à 60 secondes environ, mais pas à plus de 60 ou à moins de 59 secondes¹. La longueur du tube d'écoulement doit être exactement de 10 millimètres.

Les expériences doivent en général être faites à + 50°, en comparant le temps d'écoulement de 100 centimètres cubes d'huile avec celui de 100 centimètres cubes d'eau.

Le viscosimètre de LAMANSKY-NOBEL présente certaines déficiences. Comme on l'a déjà dit, le nettoyage de l'appareil et les autres manipulations que nécessite son emploi sont assez compliqués; en outre, on a besoin pour les expériences d'une quantité d'huile relativement grande (400 centimètres cubes), que l'on n'a pas toujours à sa disposition (voy. les remarques précédentes concernant le raccourcissement des expériences d'après ENGLER). Mais en raison de la pression constante, on peut, avec le temps d'écoulement d'un volume d'huile quelconque plus petit, calculer directement le temps d'écoulement des 100 centimètres cubes prescrits, en multipliant le

¹ Cette prescription ne semble pas convenable, parce que la nature de la paroi du tube exerce de l'influence sur le temps d'écoulement et que la confection d'une ouverture d'écoulement normale est l'affaire du constructeur qui fournit l'appareil.

temps d'écoulement de 23 centimètres cubes par 4, celui de 30 centimètres cubes par 2, etc. ; en outre la température de 50°, par exemple, peut mieux être entretenue constante dans l'appareil de LAMANSKY-NOBEL et l'on peut obtenir entre les expériences, répétées à 30°, une meilleure concordance que dans l'appareil simple d'ENGLER¹.

Avec l'appareil de LAMANSKY-NOBEL, les divergences entre les différentes expériences

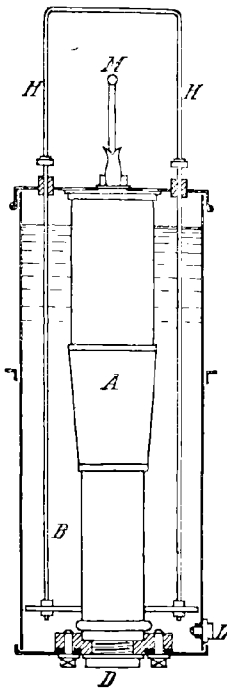


Fig. 61.

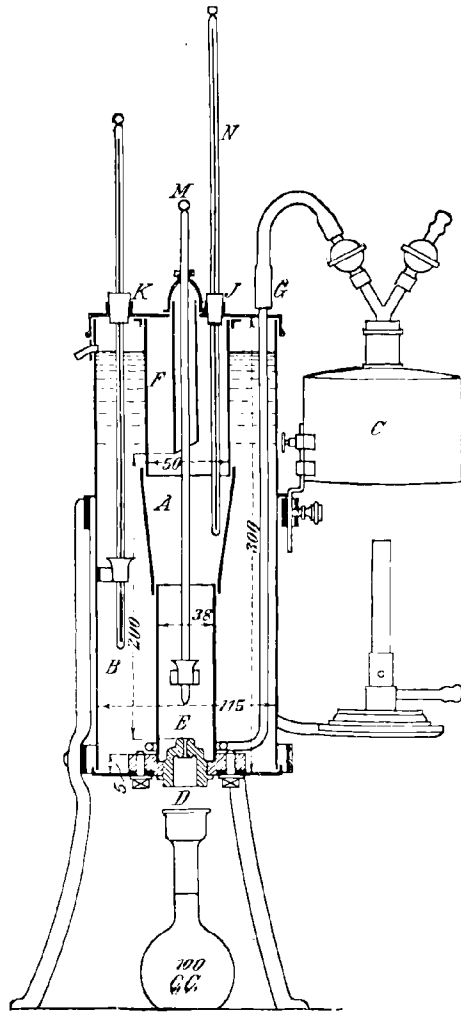


Fig. 62.

Viscosimètre de Lamansky-Nobel.

avec la même huile s'élèvent, en moyenne, à la température de 50°, à 0,54 p. 100, tout au plus, quelle que soit l'huile essayée. Avec l'appareil d'ENGLER, ces divergences sont, il est vrai, plus grandes (voy.

¹ Voy. R. WISCHIN, *Chem. Revue*, 1897, IV, 77.

p. 13), mais elles ne sont pas très grandes, et l'on peut beaucoup les réduire en supprimant le chauffage direct au moyen d'un brûleur annulaire et se servant d'un thermomètre, etc.

Le rapport des viscosités obtenues d'après LAMANSKI-NOBEL et d'après ENGLER, déterminé pour les mêmes huiles dans différents appareils d'ENGLER, comparativement à un appareil de LAMANSKY-NOBEL, est approximativement le même. Pour les huiles très fluides :

$\frac{\text{Viscosité Lamanski-Nobel}}{\text{Engler}}$, s'élève à	1,13 — 1,18,
pour les huiles peu fluides, pour machines, et pour cylindres, à	1,20 — 1,26.

2. *Viscosimètre de REDWOOD.* — Le viscosimètre de REDWOOD a été généralement admis en Angleterre comme appareil normal et il est employé par le ministère de la guerre, par les administrations de chemins de fer et la *Scottish Mineral Oil Association*, il occupe par conséquent en Angleterre le même rang que le viscosimètre d'ENGLER en Allemagne.

Cet appareil (fig. 63 et 64) se compose d'un récipient à huile C en cuivre argenté, d'environ 47 millimètres de diamètre et 88 millimètres de profondeur. Le fond de ce cylindre est muni d'un tube d'écoulement en agate D, dont l'orifice supérieur en forme de godet peut être fermé au moyen de la tige E, terminée inférieurement par une petite sphère. L'huile est versée jusqu'à la marque F. Le récipient à huile C est entouré d'une enveloppe en cuivre J, destinée à recevoir de l'eau ; cette enveloppe porte un

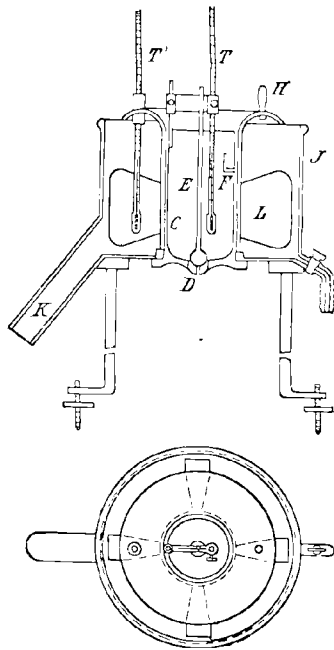


Fig. 63 et 64. — Viscosimètre de Redwood.

duquel on peut porter l'eau de J à une température quelconque. Le liquide chauffé s'élevant de K est uniformément disséminé dans le bain au moyen d'un agitateur à ailettes L, actionné à l'aide de la poignée H.

Il est extrêmement important que l'orifice d'écoulement pratiqué dans le morceau d'agate ait le diamètre normal.

L'observation se fait de la manière suivante : L'enveloppe en cuivre est remplie avec de l'eau pour les températures basses jusqu'à 95° et pour les plus hautes avec une huile minérale convenable, et la quantité du liquide, eau ou huile minérale, doit être telle que son niveau coïncide à peu près avec celui de l'huile versée dans le cylindre C. Lorsque le liquide de J a été chauffé à la température désirée, on verse dans C, jusqu'à la marque F, l'huile à essayer, qui a été préalablement filtrée, desséchée et portée à la même température. On place ensuite sous le tube d'écoulement, dans un vase rempli de liquide à la température de l'huile, un ballon à col étroit, contenant 50 centimètres cubes jusqu'au trait marqué sur son col. Cela fait, on soulève la tige E, et à l'aide d'un chronomètre, on compte exactement le nombre de secondes qui est nécessaire pour remplir le ballon jusqu'à la marque 50 centimètres cubes. Il est convenable de faire au moins deux observations à la même température.

3. *Viscosimètre de Sayboldt.* — Le viscosimètre de SAYBOLDT est employé aux Etats-Unis comme appareil normal. Le récipient à

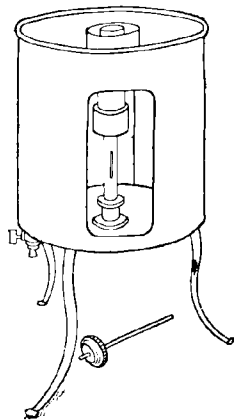


Fig. 65. — Viscosimètre de Sayboldt.

huile de ce viscosimètre (fig. 65) est placé dans un grand bain-marie. Le tube d'écoulement est en métal et il est enfermé dans un autre tube, qui se prolonge au-dessous de l'orifice d'écoulement. Le récipient à huile est rétréci au-dessus du tube d'écoulement et il est muni de fentes longitudinales laissant apercevoir le tube de verre qui s'y trouve. Des regards en verre sont ménagés dans les parois du bain-marie. La partie inférieure du récipient à huile est pourvue d'une galerie étanche à l'huile, à bords élevés et communiquant par de petits trous avec le récipient à huile.

Le bain-marie est rempli avec de l'eau à la température désirée, un bouchon est placé dans l'orifice du tube, qui entoure le tube d'écoulement et le récipient à huile est rempli avec l'échantillon à essayer, jusqu'à ce que l'huile coule par les trous dans la galerie. On

agite l'huile avec un thermomètre et on règle la température, si c'est nécessaire. Lorsqu'on retire le thermomètre, l'huile déplacée reflue de la galerie ; on vide alors celle-ci à l'aide d'une pipette. La hauteur de la colonne d'huile est d'ailleurs déterminée par la position des trous reliant le réservoir à huile avec la galerie. On détermine l'écoulement de l'huile en retirant le bouchon ; on observe le temps sur un chronomètre et on lit lorsque la surface de l'huile est visible à travers le tube de verre mentionné plus haut.

[4. *Viscosimètre de de Grobert et Démichel.* — En 1896, DE GROBERT et DÉMICHEL ont proposé un viscosimètre basé sur les lois de POISEUILLE relatives à l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires. La formule qui résume ces lois est :

$$V = K \frac{HD^4t}{\eta l^3},$$

dans laquelle V est le volume de liquide écoulé dans le temps t ; H la pression qui détermine l'écoulement ; D le diamètre intérieur du tube capillaire et l sa longueur ; η le coefficient de viscosité dont K est une constante dépendant de l'appareil employé.

Pour que cette formule reste exacte, il faut que le diamètre du tube soit très petit relativement à sa longueur, ou pour mieux dire que la vitesse d'écoulement soit très faible, afin de pouvoir négliger la force vive conservée par le liquide à sa sortie, ainsi que les perturbations dues au changement brusque de section à l'entrée et à la sortie du tube.

Si l'on néglige de satisfaire exactement à ces conditions, on n'a donc plus le droit d'appliquer la formule de POISEUILLE, en ce sens que les résultats obtenus ne représentent plus les véritables viscosités. Mais on peut cependant utiliser industriellement un instrument de ce genre, en considérant les observations faites avec des liquides analogues comme comparables, autrement dit en ne cherchant que des valeurs relatives. On pourrait d'ailleurs les transformer en viscosités absolues, en faisant un tarage préalable de l'instrument par comparaison avec un viscosimètre absolu, mais cela est rarement utile.

S'appuyant sur ces considérations, DE GROBERT et DÉMICHEL ont

simplifié leur appareil primitif de façon à le rendre applicable aux essais industriels.

Dans cet appareil (fig. 66), l'écoulement de l'huile à essayer se produit sous charge constante, grâce à la disposition du réservoir en flacon de MARIOTTE. Il suffit d'amener la pointe de rentrée d'air R

en regard d'un repère r' gravé à la partie inférieure du vase. Un thermomètre t plongeant dans le liquide fait connaître la température pendant l'expérience.

Pour faire un essai, on commence par fermer l'orifice inférieur du tube C à l'aide d'un bout de caoutchouc et d'une pince de MOUR. On emplit le vase et l'on a soin de chasser toutes les bulles d'air qui pourraient se trouver emprisonnées dans le liquide. On amène le niveau de celui-ci jusqu'au-dessus du repère supérieur r , gravé sur le vase. On ferme ce dernier et l'on place la pointe R du tube de MARIOTTE T en regard du repère inférieur. On attend ensuite que la température soit devenue bien fixe et lorsque ce résultat est atteint on débouche l'orifice du tube capillaire C.

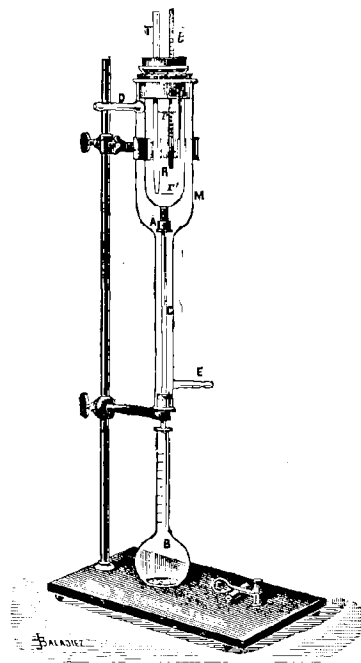


Fig. 66. — Viscosimètre de de Grobert et Démichel.

L'écoulement commence ; on attend que la pression soit devenue constante, c'est-à-dire que l'air rentre bulle à bulle par le tube de MARIOTTE. On place alors un ballon jaugé B sous l'orifice du tube capillaire pour recueillir le liquide et au même moment on déclenche un compteur à secondes. Afin que l'écoulement soit bien continu et régulier, on appuie le bout du tube de verre sur le bord du ballon ; on évite ainsi les pulsations produites lorsque le liquide tombe par gouttes. On arrête l'écoulement et en même temps le compte-secondes, quand le liquide arrive au trait 100 cm³, gravé sur le col du ballon. En opérant d'abord avec un liquide type, puis avec celui que l'on veut comparer, on obtient les temps nécessaires à chacun d'eux

pour fournir un même volume. Les viscosités sont entre elles dans le même rapport que les temps observés. Ce rapport est la viscosité relative. On peut encore opérer différemment en mesurant les volumes de chaque liquide recueillis pendant une même durée de l'expérience. Dans ce cas, la viscosité relative est le rapport inverse des volumes mesurés. Afin de pouvoir appliquer cette méthode, le col du ballon est divisé par dixièmes de centimètre cube de 95 à 105 centimètres cubes.

Cet instrument peut encore servir à la détermination des viscosités absolues, en appliquant la formule de POISEUILLE, complétée par l'emploi d'un terme correctif dont la forme est due à COUETTE. L'expression exacte peut être écrite :

$$\tau = AH\theta - \frac{B\Delta}{\theta}, \text{ en posant } A = \frac{\pi\rho gR^4}{8lV} \text{ et } B = \frac{V}{8\pi l},$$

V étant le volume du liquide écoulé dans le temps θ , ρ la densité du liquide qui mesure la pression, Δ celle du liquide coulant à travers le tube.

On détermine expérimentalement les constantes A et B, en opérant de la manière suivante : On fait écouler à travers un tube fin un liquide de viscosité connue, de l'eau, par exemple, on mesure V et l, ce qui permet de calculer B. On possède alors tous les éléments nécessaires pour calculer A, puisque τ est connu. En faisant passer à travers le même tube un autre liquide dont la viscosité est inconnue, on peut maintenant trouver celle-ci, en appliquant les valeurs de A et B déduites de la première expérience. Il peut arriver que le second liquide étant très visqueux, coule trop lentement ; on substitue alors, au premier tube, un autre de plus gros diamètre, et l'on tare ce dernier avec un liquide de viscosité moindre, que l'on détermine en effectuant l'écoulement dans le premier tube, préalablement taré lui-même avec de l'eau.

On voit que cette méthode permet de tarer autant de tubes que l'on veut et de choisir ainsi le tube qui convient le mieux pour un liquide déterminé. Il convient de remarquer encore que le manchon M enveloppant l'appareil peut recevoir de l'eau à différentes températures et même un courant de vapeur. L'appareil permet donc de varier les conditions de l'écoulement ; il importe seulement de faire

attention que les expériences ne sont bien comparables entre elles que si elles sont faites à une même température. De très légères variations de celle-ci produisent des altérations sensibles des résultats.]

[5. *Ixomètre de Barbey*. — Cet appareil permet : 1° de comparer la fluidité d'une huile quelconque à celle d'une huile type et d'en déterminer ainsi la pureté ; 2° de connaître, dans un mélange de deux huiles, la proportion de chacune d'elles connaissant leur nature et leur fluidité ; 3° d'examiner les conditions d'utilisation d'un corps gras pour le graissage, sa fluidité étant connue à la température de son emploi.

Le passage de l'huile s'effectuant dans un espace annulaire assez long, on peut se rendre compte de son adhésion aux parois contre lesquelles elle frotte avant de s'écouler. La disposition de l'appareil permet d'obtenir une pression et une température constantes pendant la durée de l'essai.

Il comprend essentiellement un gros tube métallique vertical B (fig. 67), recevant à frottement doux la tige d'un entonnoir à trop-plein F, en laiton. Au bas du tube B, un tube horizontal à large section le relie à un autre tube vertical D, alésé intérieurement au diamètre de 5 millimètres. Ce petit tube, qui constitue le viscosimètre, est ouvert d'abord aux deux extrémités. La partie inférieure porte un bouchon plein, en cuivre tourné et rodé O ; la partie supérieure est munie d'un autre bouchon N, tourné également, mais percé au centre d'un trou de 4 millimètres, par lequel passe la tige d'acier E, dont la pointe vient reposer au centre du bouchon inférieur O. Cette disposition assure donc le centrage de la tige et du tube. A la partie supérieure de celui-ci se trouve un déversoir pour permettre l'écoulement de l'huile après son passage dans les tubes. L'ensemble des pièces ci-dessus se place dans un récipient A, servant de bain-marie, et dans lequel plongent les tubes. Ce bain-marie est chauffé à l'aide d'un brûleur à gaz H, muni d'un régulateur de température ; il peut aussi recevoir de la glace ou de l'eau froide pour les essais à basse température. Un thermomètre indique la température de l'expérience. L'huile est contenue dans une boule à robinet L et s'écoule dans l'entonnoir F pendant l'essai. Le tube K, gradué, reçoit l'huile

à sa sortie du déversoir G, et le godet M, celle du trop-plein de l'entonnoir d'admission.

Pour faire un essai, on commence par s'assurer que l'appareil est en parfait état de propreté ; s'il n'en est pas ainsi, on l'y amène par un nettoyage à l'aide d'un dissolvant des huiles (benzine, essence de pétrole) suivi d'un essuyage. La tige d'acier E est nettoyée de la même façon. L'huile à essayer se place dans l'ampoule à robinet, et le bain-marie est rempli d'eau. On met les bouchons métalliques en haut et en bas du tube D, en plaçant les repères face à l'opérateur. On introduit dans l'ensemble des tubes un peu de l'huile à essayer, sans y interposer de bulles d'air. On dispose les tubes dans le bain-marie en faisant reposer le couvercle de l'appareil, et l'on fait écouler l'huile lentement dans l'entonnoir à trop-plein. Lorsque le liquide s'écoule par le déversoir G, on ferme le robinet et l'on introduit la tige d'acier dans le tube d'essais, par le trou ménagé dans le bouchon N. Cette mise en place doit être faite lentement, en évitant encore les bulles d'air entraînées, et *quand on est certain* qu'elle repose dans le trou central du bouchon inférieur, on assure la

coïncidence des repères tracés sur le bouchon et sur la tige elle-même. On porte alors le bain-marie à la température d'essai, et lorsque cette dernière a été maintenue une dizaine de minutes, on fait couler l'huile assez lentement, mais en quantité suffisante toutefois pour s'écouler, à la fois, par le trop-plein de l'entonnoir et par le déversoir. Si la température se maintient encore fixe pendant une nouvelle période de dix minutes, on peut alors songer à recueillir le li-

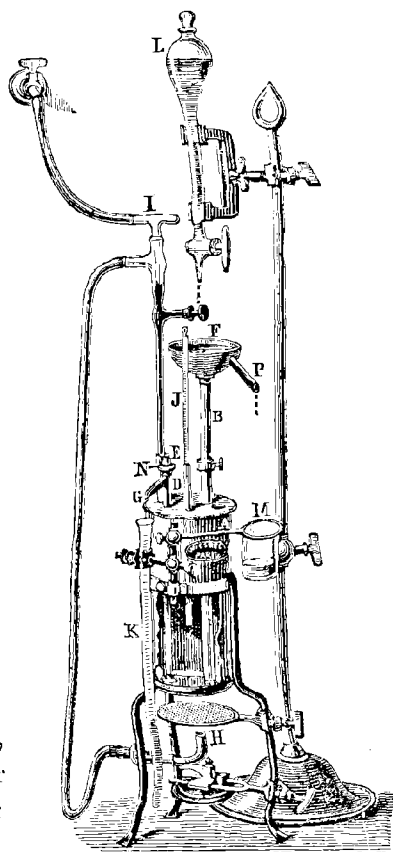


Fig. 67. — Viscosimètre de Barby.

guide. A cet effet, on place le tube gradué au-dessous du réservoir et on note l'heure (à une seconde près) à laquelle on a recueilli la première goutte. Après dix minutes, exactement, on déplace le tube, on suspend l'écoulement de l'huile et on s'assure que la température n'a pas varié. Enfin, on plonge le tube gradué dans le bain-marie, en le faisant passer par l'ouverture ménagée dans ce but, et après une immersion de cinq minutes, on lit le nombre de divisions occupées par le liquide. Ce chiffre exprime pour la température de l'expérience le degré de fluidité de l'huile.

L'ixomètre de BARBEY est généralement adopté en France par les laboratoires des Finances, de la Guerre et de la Marine, des Ponts et chaussées, par les principales Compagnies de chemin de fer, etc.]

[6. *Viscosimètre universel de Chercheffski*. — Cet appareil (fig. 68) est disposé de façon que l'opérateur peut faire varier à volonté : La longueur du tube par lequel s'effectue l'écoulement du liquide en expérience ; l'orifice de ce tube ; la température du liquide ; la pression qui produit l'écoulement, laquelle, en outre, peut rester constante pendant l'expérience, si l'on entretient le niveau du liquide. Dans le cas contraire, elle est variable.

Il se compose d'une cuve en laiton, dorée ou nickelée intérieurement, qui reçoit l'huile à essayer. Elle est fixée dans une autre cuve plus grande, servant de bain-marie pour le chauffage. Ces deux cuves sont reliées entre elles, d'abord par leurs fonds, au moyen d'un tube soudé au centre, ensuite latéralement par trois pattes soudées dans l'espace annulaire qui les sépare et qui marquent aussi le niveau de l'eau à introduire. La cuve intérieure est fermée par un couvercle portant trois ouvertures tubulées. L'une, centrale, reçoit une tige d'acier terminée par un cône, qui sert de soupape et vient reposer sur l'orifice d'un tube d'écoulement mobile, s'adaptant dans celui qui fixe les cuves par le centre. Ce tube peut être remplacé, de façon à faire varier le diamètre de l'orifice qui livre passage au liquide. Afin que la soupape tombe toujours bien exactement sur l'ouverture du tube qu'elle doit fermer, sa tige est guidée par une tubulure soudée sur une traverse formant pont au-dessus de l'orifice. Outre l'ouverture centrale, le couvercle est muni de deux autres

tubulaires excentriques, l'une permet d'introduire l'huile à essayer, l'autre un thermomètre.

Le bain-marie est muni extérieurement de trois supports, dont l'un reçoit une ampoule à décantation, dans laquelle on verse l'huile à essayer, elle sert à entretenir le niveau constant dans la cuvette intérieure, au fur et à mesure de l'écoulement; un autre supporte un régulateur de température par lequel passe le gaz qui alimente le brûleur; le troisième est destiné à un tube gradué servant à recueillir le liquide écoulé. Ce tube, ainsi rempli, peut être porté dans le bain-marie et maintenu pendant quelques minutes, afin de pouvoir lire le volume du liquide à la température de l'expérience.

Pour que la pression sur l'orifice soit toujours la même, le fond de la cuvette intérieure porte un tube de trop-plein, qui traverse le bain-marie et vient déverser le liquide qu'il reçoit dans un petit vase en verre, posé sur un anneau mobile autour de l'un des pieds du support de l'appareil. Il faut donc verser dans l'instrument l'huile à essayer jusqu'à ce qu'il en tombe dans le verre; on est ainsi averti que le niveau est atteint. Ce tube de trop-plein est d'ailleurs mobile, afin de pouvoir varier à volonté la charge sur l'orifice; celle-ci se trouve mesurée par un index glissant sur l'un des pieds du support qui est gradué dans ce but.

L'huile écoulée est reçue dans des tubes de verre divisés de telle sorte que la lecture représente le nombre de centimètres cubes qui s'écoulerait en une heure, sous la condition que l'expérience dure dix minutes.

Pour faire un essai, on commence par nettoyer parfaitement la cuve intérieure, ce qui se fait aisément avec l'essence de pétrole. On monte ensuite les diverses pièces de l'appareil, comme l'indique

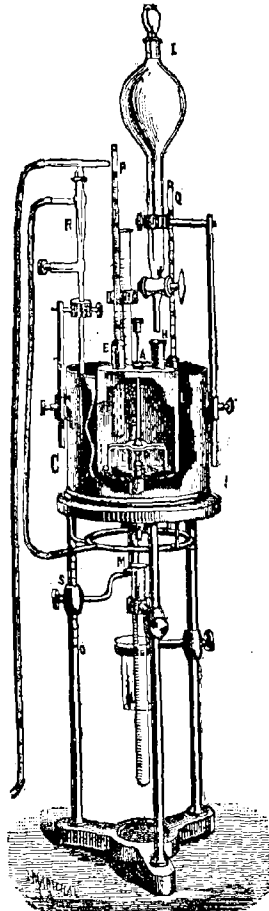


Fig. 68. — Viscosimètre universel de Chercheffski.

la figure et l'on remplit le bain-marie d'eau jusqu'au niveau des trois traverses horizontales. On choisit parmi les tubes d'écoulement celui dont on doit faire usage et on le fixe dans le tube central. On règle la hauteur de l'huile dans la cuvette en déplaçant convenablement le tube de trop-plein, d'après la graduation de la tige du support; on met en place le verre, et l'on verse l'huile dans la cuvette, jusqu'à ce qu'on observe le passage du liquide par le trop-plein. Lorsqu'on veut opérer sous pression constante, on met en place également l'entonnoir à décantation, garni d'huile, et l'on règle son écoulement de façon à observer la continuité du déversement en gouttes par le trop-plein.

L'expérience étant ainsi préparée, on soulève la soupape et l'on tourne la tige pour qu'elle reste levée, retenue par une goupille d'arrêt disposée à cet effet. Au même moment, on déclanche un compteur à secondes, ou bien on note l'heure sur une montre à secondes. Au bout de dix minutes exactement, on laisse retomber la soupape; on retire le tube gradué et on le porte dans le bain-marie. Un autre tube gradué peut remplacer le précédent, ce qui permet de faire immédiatement une seconde expérience, pendant laquelle on a tout le loisir de lire et de noter le volume recueilli dans le premier tube.

Pour déduire de ces expériences la viscosité du liquide, il faut que l'instrument soit taré, en observant dans les mêmes conditions l'écoulement d'un liquide type, huile ou eau, par exemple. Il convient de remarquer que les volumes recueillis dans un même temps seront d'autant plus considérables que la fluidité sera plus grande, autrement dit que la viscosité sera moindre. Le rapport direct des volumes mesure donc la fluidité relative, tandis que le rapport inverse est la viscosité relative.

Supposons que l'on ait pris pour terme de comparaison une huile type donnant avec un orifice de 3 millimètres et sous une charge de 5 centimètres un volume de 25 centimètres cubes en dix minutes, à la température de 20°, et qu'une autre huile expérimentée dans les mêmes conditions et à la même température, n'ait donné que 20 centimètres cubes dans le même temps, la fluidité sera représentée par le rapport

$$\frac{20}{25} = \frac{4}{5},$$

tandis que la viscosité sera donnée par le rapport

$$\frac{25}{20} = \frac{5}{4}.$$

Il se présente des cas où la fluidité de l'huile est trop grande, et que le tube gradué est rempli en moins de dix minutes. On opère alors dans un temps moindre, par exemple, cinq, deux ou même une minute. Pour faire une comparaison correcte, on doit alors multiplier les résultats par deux, cinq ou dix, afin de les ramener à ce qu'ils auraient été si l'expérience avait duré dix minutes effectivement.

Notons, enfin, qu'avant de commencer l'expérience, il faut attendre, naturellement, que la température du bain et celle de l'huile aient atteint la valeur fixée et il convient de chauffer très lentement, afin que l'équilibre s'établisse dans toute la masse. C'est une condition très importante à observer, car la viscosité varie rapidement avec la température.]

e. Détermination exacte du frottement intérieur absolu et de la viscosité spécifique. — Comme on l'a déjà dit, le viscosimètre d'ENGLER ne permet pas de déterminer le frottement intérieur absolu ou la viscosité spécifique rapportée à la viscosité de l'eau à 20° = 1 ; cependant UBBELOHDE a dans ces derniers temps établi une formule de conversion hydrodynamique, à l'aide de laquelle la viscosité spécifique peut être calculée avec les degrés ENGLER (voy. p. 155).

Sous la dénomination de frottement intérieur absolu, on désigne la force μ , exprimée en mesure absolue, qui est nécessaire pour pousser une couche liquide de 1 centimètre carré de surface sur une couche de même grandeur, distante de 1 centimètre avec une vitesse de 1 centimètre par seconde. Pour l'eau à 20°, $\mu = 0,010164$. Mais ordinairement, on pose la viscosité de l'eau = 1 et l'on rapporte à cette unité la viscosité d'autres liquides ; c'est la signification qu'a dans ce qui suit la viscosité spécifique.

1. Détermination directe exacte de la viscosité spécifique. — La méthode la plus fréquemment employée pour déterminer la viscosité spécifique, bien que trop compliquée pour les usages ordi-

naires, est basée sur la détermination du temps d'écoulement dans des tubes capillaires, et la formule de POISEUILLE découverte par voie empirique trouve ici son application ¹ :

$$\mu = \frac{\pi p r^4}{8 v l} t.$$

Dans cette formule, μ est le frottement intérieur absolu, p la pression en grammes par centimètre cube, r le rayon du tube capillaire d'écoulement, l sa longueur en centimètres cubes, v le volume écoulé en centimètres cubes, t le temps d'écoulement en secondes.

En outre, HAGENBACH a montré que la formule précédente n'est qu'un cas particulier de la formule générale :

$$\mu = \frac{\pi p r^4}{8 v l} t - \frac{v.s}{2} \frac{1}{10 \pi l t}$$

et le cas dans lequel le deuxième terme est si petit qu'il peut être négligé. Cela ne se rencontre que pour l'eau avec des capillaires très étroits et très longs.

La figure 69 montre une forme de capillaire indiquée pour l'objet en question par OSTWALD. On introduit par a une quantité pesée de liquide et au moyen d'une pression d'air exercée sur a on refoule le liquide dans le capillaire b , jusqu'à la marque c . On observe le temps qu'emploie le volume de liquide qui se trouve entre c et d pour s'écouler par le capillaire. L'appareil est placé dans un thermostat, taré avec de l'eau et la valeur relative du frottement interne, rapporté à l'eau (viscosité spécifique), est déterminée par comparaison des temps d'écoulement respectifs.

Avec l'appareil d'OSTWALD, on est obligé de déterminer le poids spécifique du liquide et d'en tenir compte dans le calcul.

L'essai des huiles à frottement intérieur intense est difficile à effectuer avec de pareils capillaires, qui sont suffisamment étroits pour donner des valeurs exactes pour l'eau employée au

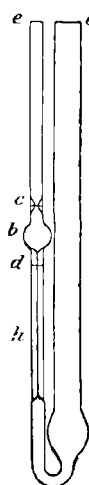


FIG. 69. — Capillaires d'Ostwald.

¹ [Comme on l'a vu précédemment (p. 143), le viscosimètre de DE GROBERT et DEMICHEL est basé sur les lois de POISEUILLE, relatives à l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires.]

tarage, parce que le temps d'écoulement des huiles est beaucoup trop long. C'est pour cela que J. TRAUBE ¹ s'est servi d'une série de capillaires de diamètres différents, dont il tara le plus étroit avec de l'eau, tandis que les autres furent tarés successivement avec des huiles de viscosité de plus en plus grande. Les capillaires (fig. 70) furent, par aspiration en *a*, remplis avec l'huile jusqu'à la marque *c*, puis reliés en *e* avec un vase de MARIOTTE, produisant une pression constante de 41 centimètres d'eau et on détermina le temps pendant que le volume

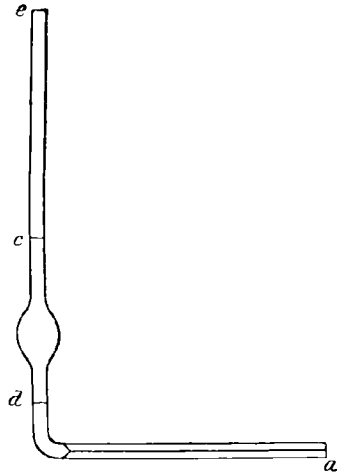


Fig. 70. — Capillaire de Traube.

n'était pas tenu compte dans cet essai de l'action du poids spécifique des huiles, ni de la quantité restant adhérente aux parois de la boule, dont les effets, avec des huiles de viscosité différente, sont très différents et se font sentir à un très haut degré.

UBBELOHDE emploie des capillaires (fig. 71) qui évitent ces deux causes d'erreur. Le remplissage se fait par *e* avec aspiration en *a* et la quantité de liquide aspirée est telle qu'elle remplisse la partie du tube comprise entre *c* et *d*. Maintenant on détermine le temps que, sous une pression d'air constante artificielle agissant en *e*, la boule *b*, met à se remplir jusqu'à la marque *c*. La petite différence de niveau *cd*, au commencement de l'expérience est à la fin de celle-ci *c'd* et pendant l'expérience elle s'annule par conséquent complètement dans son effet, de sorte que l'action du poids spécifique est éliminée.

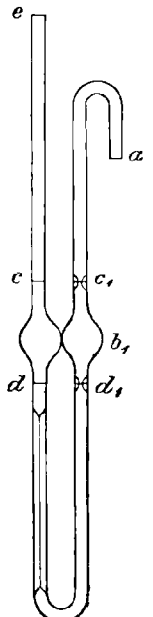


Fig. 71. — Capillaire d'Ubbelohde.

Comme le temps pendant lequel *b*, se remplit est mesuré, on compare toujours les mêmes volumes ; il en résulte que les erreurs dues au liquide resté adhérent

¹ *Zeitschrift des Vereins der deutscher Ingenieure*, 1887, p. 251.

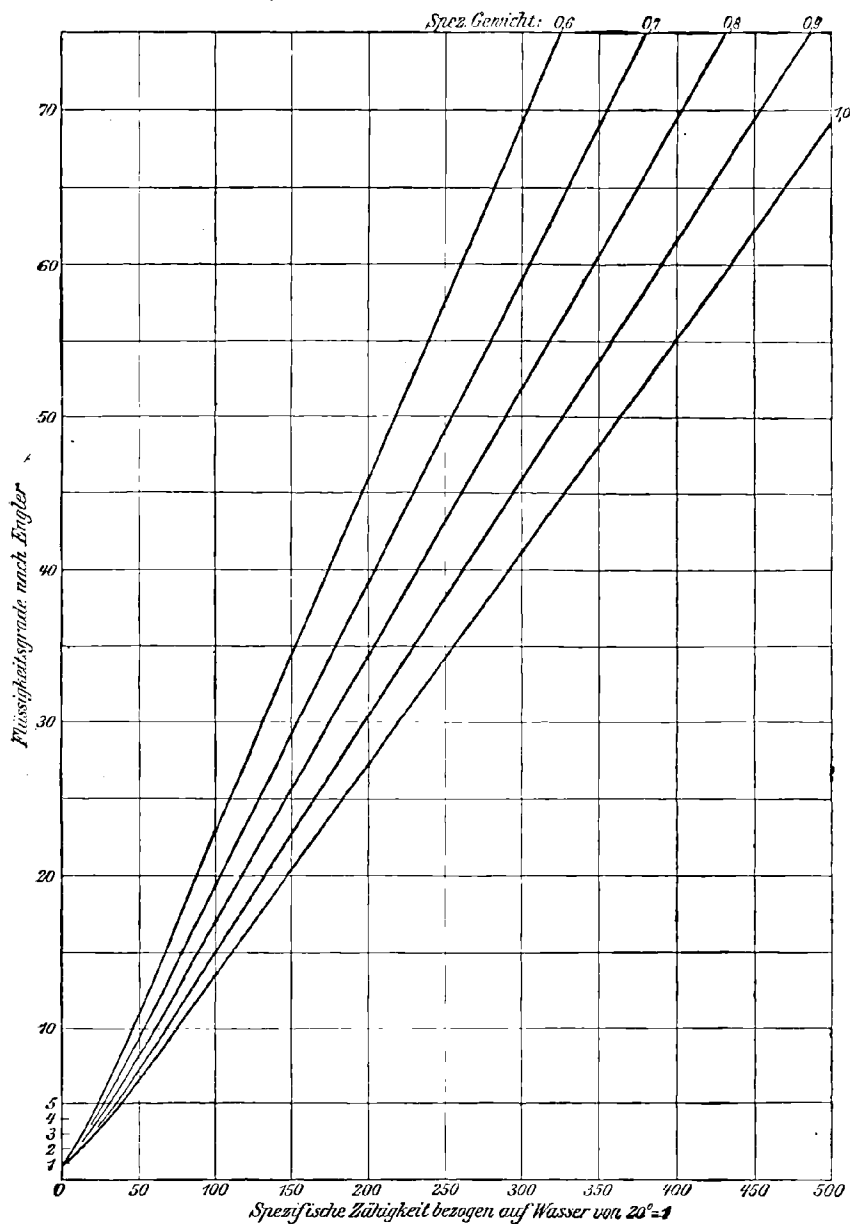


Fig. 72. — Graphique montrant la relation de la viscosité spécifique, rapportée à l'eau à 20° = 1, avec les degrés Engler et le poids spécifique de l'huile.

Flüssigkeitsgrade nach Engler: Degrés de fluidité d'après Engler; Spesz. Gewicht: poids spécifique; Spezifische Zähigkeit bezogen auf Wasser von 20° = 1. Viscosité spécifique rapportée à l'eau à 20° = 1.

dans la boule sont également éliminées. A l'aide de ces capillaires on détermine la viscosité spécifique d'un grand nombre d'huiles rapportées à l'eau à 20° prise comme unité et on vérifie la formule suivante servant au calcul de la viscosité spécifique avec les degrés ENGLER.

2° *Calcul de la viscosité spécifique d'après les degrés ENGLER.*

La formule de conversion employée dans ce but par UBBELOUDE est :

$$(I) \quad \omega = S \left(7,3172 fe - \frac{6,3154}{fe} \right).$$

Dans cette formule :

ω = la viscosité spécifique cherchée ;

S = le poids spécifique de l'huile à la température de l'expérience ;

fe = le degré ENGLER de l'huile.

La formule permet une constatation facile de ce fait étonnant que la viscosité réelle est en moyenne sept fois aussi grande que les degrés ENGLER, également rapportés à l'eau à 20° = 1.

Si, par exemple, l'on introduit dans la formule précédente les valeurs pour l'eau à 20°, on a :

$$1 = 0,99824 \left(7,3172 \cdot 1 - \frac{6,3153}{1} \right).$$

Comme on le voit, la partie négative qui se trouve dans la parenthèse est à peu près six fois aussi grande que l'expression tout entière. Mais la partie négative est l'expression du travail qui doit être dépensée pour communiquer à l'eau s'écoulant la vitesse d'écoulement $\left(\frac{1}{2} mv^2 \right)$. Ce travail dans l'appareil d'ENGLER est pour l'eau, à cause de sa grande vitesse d'écoulement, environ six fois aussi grand que le travail nécessaire pour surmonter la viscosité.

Par suite de cela, le temps d'écoulement de l'eau dans cet appareil est environ sept fois plus grand que celui qui correspondrait à la viscosité spécifique.

Avec des degrés ENGLER élevés (si fe est plus grand), la première partie de la parenthèse devient plus grande dans la même proportion, comme la deuxième partie devient plus petite. Pour le degré

ENGLER 5, la partie négative ne s'élève plus qu'à 5 p. 100 de la valeur entière et pour $fe = 10$ seulement à 1 p. 100 environ, de sorte qu'à partir de là elle peut être pratiquement négligée ¹. Au-dessus de $fe = 10$, on peut par conséquent se servir pour le calcul de la formule simplifiée :

$$(II) \quad \alpha = S. 7,317. fe.$$

Comme tous les temps d'écoulement sont rapportés à une valeur en eau sept fois trop grande, tous les degrés ENGLER au-dessus de $fe = 10$ sont environ sept fois trop petits, comme le montre la formule II.

D'après le graphique précédent (fig. 72) qui montre la relation de la viscosité spécifique, rapportée à l'eau à 20° = 1, avec les degrés ENGLER et le poids spécifique de l'huile, on peut trouver immédiatement la viscosité correspondant au degré ENGLER constaté et au poids spécifique de l'huile.

Exemple :

$$\begin{aligned} \text{Degré ENGLER, } fe &= 30,0 \\ \text{Poids spécifique} &= 0,9 \\ \text{Viscosité spécifique} &= 197,0 \end{aligned}$$

Comme les premier et second termes de la formule I dépendent tout particulièrement de fe , la relation des deux termes se modifie le plus dans le voisinage du degré ENGLER 1. Entre $fe = 1$ et $fe = 2$ l'influence de très petites erreurs d'expériences est pour cette raison si grande qu'il n'est pas possible de déterminer avec une exactitude suffisante la viscosité spécifique de substances très fluides comme le pétrole, par exemple, dont la viscosité = 1,02 — 1,2 au viscosimètre d'ENGLER. Il faut alors avoir recours, avec ces substances, au viscosimètre à pétrole de UBBELOHDE décrit précédemment (p. 48).

(¹) Ces indications expliquent le fait, constaté par moi il y a 20 ans, que les viscosités relatives, rapportées à l'huile de navette prise pour unité, déterminées d'après ENGLER et TRAUBE, concordent assez bien. HÖLDE.

VII. Essai mécanique des huiles sur les machines d'épreuve (frictomètres)

L'essai mécanique immédiat de la valeur du frottement des huiles a souvent lieu dans la pratique sur des dispositifs simples adaptés aux besoins intérieurs de la fabrique, dispositifs qui consistent en tourillons d'épreuve avec coussinets, thermomètre pour mesurer la température et appareils divers pour la mesure de la force nécessaire pour produire la rotation des arbres (par exemple, pour la mesure de la consommation de courant, lorsqu'il s'agit de machines dynamo-électriques); la mesure de cette force fournit des indications sur l'intensité du frottement dans le coussinet d'épreuve graissé, lequel est construit dans ses dispositions essentielles de façon à se rapprocher autant que possible des coussinets de transmission de la fabrique ou d'autres coussinets qu'il y a lieu de considérer pour se former une opinion sur l'huile examinée.

C'est à des usages plus généraux que doivent servir les machines d'épreuve des huiles ou les *frictomètres*, qui permettent de déterminer directement ou indirectement les coefficients de frottement, c'est-à-dire la résistance de frottement réduite à l'unité de la pression et de la vitesse.

Le coefficient de frottement dépend non seulement de la pression des surfaces en contact et de la vitesse de rotation de l'arbre, mais encore de la température et de l'épaisseur de la couche du lubrifiant, qui est elle-même influencée par le mode de graissage; il dépend en outre du métal des coussinets et des tourillons, ainsi que de la disposition plus ou moins parfaite de ces organes, etc.

Mais les différents frictomètres diffèrent beaucoup dans les principes de leur construction et aussi dans les conditions qui viennent d'être mentionnées non seulement les uns des autres, mais aussi des machines de construction extrêmement variées employées dans la pratique; c'est pour cela que les coefficients de frottement déterminés sur les frictomètres ne sont pas comparables directement entre eux et ne peuvent pas non plus être appliqués tels quels aux cas pratiques; ils ne conviennent tout d'abord que pour les conditions de travail sur les machines employées dans le moment et ils peuvent ici permettre des comparaisons utiles et certaines considé-

rations générales relatives à la question de la résistance de frottement des surfaces graissées.

Pour maints usages, par exemple, pour le graissage des cylindres des machines à vapeur, des cylindres des moteurs à gaz, etc., les conditions qui conviennent pour ces organes ne sont réalisées sur aucun des frictomètres usités.

Lors du choix des huiles pour ces usages et en général dans tous les cas, dans lesquels les conditions d'emploi ne peuvent pas être exactement caractérisées, mais être seulement indiquées sommairement, on a recours aux huiles types dont le bon usage a été consacré par la pratique, ou bien on effectue des expériences immédiatement pratiques sur les machines en question, avec détermination simultanée de la consommation. Dans le premier cas, les types d'huile éprouvés par l'expérience seront en général suffisamment caractérisés par des essais chimiques et physiques.

A. Machine de Martens. — Cette machine, qui relativement au principe de la mesure du frottement est une imitation de celle de THURSTON, est construite depuis 18 ans environ sous la forme d'un petit modèle, disposé pour les besoins de la pratique (fig. 72)¹. Elle est applicable aux cas les plus fréquents des coussinets des arbres horizontaux des transmissions et autres coussinets d'axes. La machine permet d'essayer les huiles dans des conditions variables de vitesse, de pression et de température et elle est employée depuis plus de 20 ans dans l'Office royal d'essais des matériaux de Gross-Lichterfelde.

Elle se compose essentiellement de l'arbre *a*, du tourillon d'épreuve *b*, auquel sont communiquées par l'intermédiaire d'une courroie sans fin des vitesses superficielles de 0,5 — 1,0 et 2,0 mètres par seconde, du corps pendulaire *d e* pivotant sur le tourillon et qui porte les coquilles du coussinet, d'un dispositif de refroidissement par l'eau, qui règle la température de la couche lubrifiante, et enfin d'un appareil enregistreur, inscrivant sur une bande de papier l'amplitude de l'oscillation du pendule.

¹ Elle est fournie par la *Deutsche Waffen-und Munitionsfabrik*, de Karlsruhe. Pour sa description détaillée, voy. *Mitteilungen*, 1890, 1.

Le bain à immersion *f* produit le graissage ; cependant, on peut aussi employer dans ce but d'autres dispositifs. Par l'extrémité postérieure de l'arbre perforé suivant la longueur pénètre un tube à

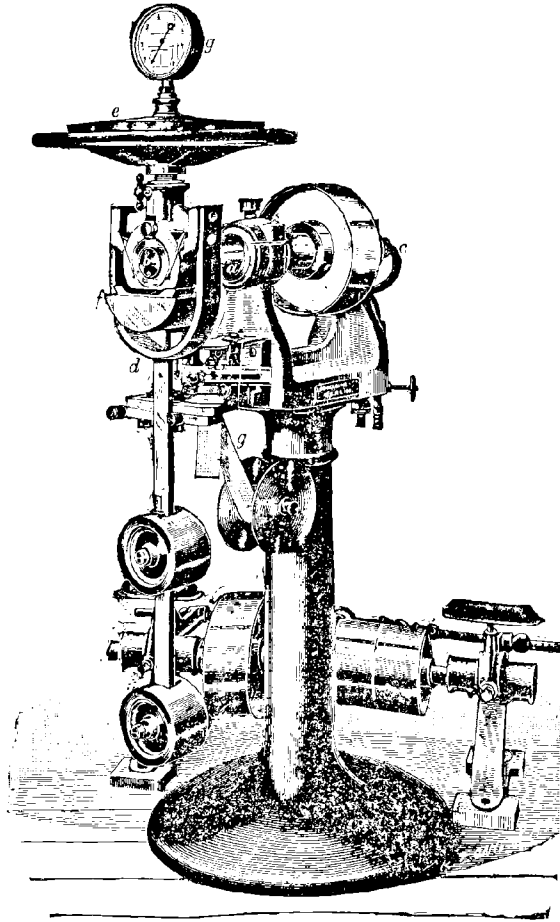


Fig. 72. — Machine de Martens.

eau *c*, qui à l'aide d'une pomme d'arrosoir refroidit ou réchauffe le tourillon creux *b*. La température des coquilles du coussinet peut être ainsi portée à un degré déterminé, qui doit être approprié à la vitesse de rotation et à la pression.

Le tourillon d'épreuve, d'un diamètre de 100 millimètres et d'une longueur de 70 millimètres, doit être en acier tenace et dense ; il

doit en outre être extrêmement propre, parfaitement cylindrique et sa surface doit être polie et très brillante. Les coquilles du coussinet sont polies avec du rouge d'Angleterre et de l'huile jusqu'à ce que dans un certain nombre d'expériences avec de l'huile de navette, pure effectuées dans les mêmes conditions, on ait observé les mêmes amplitudes d'oscillation du pendule.

Le coefficient du frottement est mesuré par l'amplitude de l'oscillation du corps pendulaire d . La pression superficielle agissant sur la couche lubrifiante est produite par le compresseur e de NAPOLI. Cet appareil est vissé dans le corps de tête et à l'aide d'un piston il presse sur la coquille supérieure du coussinet. La pression se transmet par la plaque de tête du piston et par le disque en caoutchouc formant fermeture à l'eau qui se trouve dans la cavité supérieure du compresseur et de là au manomètre g .

Pour qu'il puisse être produit une pression aussi uniforme que possible sur toutes les parties des coquilles du coussinet, on n'em-

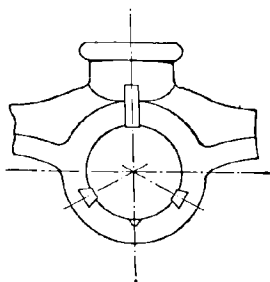


Fig. 73. — Tourillon.

ploie pas des coquilles enveloppant complètement le tourillon, mais trois bandes étroites qui sont placées à des distances égales autour du tourillon (fig. 73). Ces bandes sont fixées solidement dans le corps pendulaire en fonte, qui embrasse le tourillon si étroitement qu'entre lui-même et ce dernier il ne reste qu'un espace de 0,5 millimètre environ. Cet espace est très facilement rempli

par l'huile soumise à l'essai, dans laquelle plonge le côté inférieur du tourillon, et un graissage abondant est ainsi assuré. Indépendamment de ces coussinets, on en emploie avec coquilles pleines. Le réservoir à huile est à double paroi et disposé pour le réglage de la température de l'huile de façon qu'on puisse faire arriver entre ses parois de l'eau froide ou de l'eau chaude ou même de la vapeur, si c'est nécessaire. Les thermomètres, de 0 à 120°, qui sont logés dans les coquilles inférieures du tourillon, sont courbés, à angle droit et fixés dans le corps en fonte. L'amplitude des oscillations du pendule, inscrite automatiquement donne la mesure de l'intensité du frottement et par suite du coefficient de frottement.

Dans l'Office d'essai des matériaux, on effectue les essais sous les pressions et aux températures suivantes :

Avec $p = \frac{Q}{af} =$	10	25	40	53	66	80	93	106	119	132	145	158	at
Et t 0 ^m ,5 par sec.	22,0	22,8	23,5	24,1	25,4	27,0	29,4	33,0	28,5	45,0	52,0	—	Degrés centigr.
» 1, 0 »	23,5	26,8	30,0	33,2	36,8	40,7	45,0	49,5	55,0	61,4	68,0	—	
» 2, 0 »	31,0	34,5	38,0	41,7	45,3	48,6	54,5	59,5	65,5	72,0	49,0	—	

Dans la formule, Q est la charge totale en kilogrammes et f la surface frottante d'une coquille de coussinet en centimètres carrés. Après que l'on a atteint exactement la température d'expérience, on laisse tourner la machine encore pendant 5 minutes environ. L'amplitude des oscillations du pendule peut pendant ce temps diminuer encore un peu ; mais pour la pratique, il n'est pas possible d'attendre jusqu'à ce qu'elle ne change plus, d'autant plus qu'on n'obtient pas par ce moyen des résultats beaucoup différents.

Le contrôle de l'état normal des surfaces frottantes est effectué comme il suit ; on essaie de temps en temps sur la machine une huile de navette raffinée fraîche, que dans ce but on conserve dans des flacons bouchés avec soin. Les coefficients de frottement doivent dans les mêmes conditions d'expérience être les mêmes, sauf une différence de 10 p. 100 comme limite d'erreur. S'il n'en est pas ainsi, il faut laisser tourner la machine sous une pression moyenne (quelquefois pendant une semaine), jusqu'à ce qu'elle soit revenue à l'état normal.

[B. Appareil de Thurston-Henderson. — Cet appareil (fig. 74), du genre du précédent, permet de constater en même temps à quel degré les matières lubrifiantes sont susceptibles de diminuer le frottement et l'échauffement qui se produit en service. L'arbre repose sur un palier par l'intermédiaire de ses deux tourillons et est entraîné par une poulie. Un compteur permet de mesurer le nombre de ses révolutions. Sur le tourillon antérieur de l'arbre, qui constitue le tourillon d'essai, est suspendu un pendule lourd, oscillant entre les deux coquilles d'un coussinet, dont l'inférieure peut être pressée contre l'arbre à l'aide d'un ressort. Lorsque l'arbre tourne, le

pendule est entraîné dans le sens de la rotation, et l'on peut lire la déviation au moyen d'un index, qui vient se placer en regard des divisions d'un arc gradué fixé sur le palier (voy. la figure). On peut constater de même sur l'échelle verticale que porte la tige du pendule la pression exercée sur l'unité de surface du tourillon. La coquille supérieure du coussinet est munie d'un thermomètre indi-

quant la température à chaque instant de l'essai. Une colonne robuste supporte le tout.

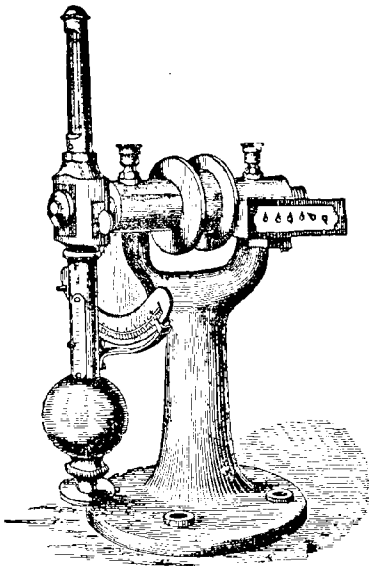


Fig. 74. — Appareil de Thurston-Henderson.

Pour effectuer une expérience, on verse l'huile à essayer sur le coussinet bien nettoyé, en la faisant couler par un trou disposé à cet effet. On note les indications du thermomètre et du compteur de tours, puis on fait tourner l'arbre à raison de 200 à 300 tours par minute, tous les 500 ou 1 000 tours, on note la température et la déviation du pendule sur l'arc gradué. Lorsque la température s'est élevée à 30° environ, par suite du frottement, on arrête l'appareil.

L'huile qui donne la plus petite déviation du pendule pour un plus grand nombre de tours et une même élévation de température est celle que l'on doit préférer.]

[**C. Pendule d'essai de Bailey.** — Cet appareil (fig. 75) se compose d'un support fixe et d'un pendule pesant, dont la pointe se meut devant un cercle gradué. Un bras rigide fixé à la colonne supporte un plan d'épreuve horizontal. Une bielle, articulée à la tige du pendule, entraîne dans ses oscillations un petit disque frottant sur le plan d'épreuve, en lui communiquant un mouvement alternatif. Si donc on met une petite quantité de l'huile à essayer entre les deux surfaces frottantes, les oscillations du pendule seront d'autant plus rapidement ralenties que l'huile sera moins convenable pour le graissage.]

Le pendule de BAILEY est employé pour la comparaison des huiles d'horlogerie. Il permet aussi de se rendre compte de l'action oxydante sur la couche mince de l'huile soumise à l'essai.]

D. Appareil de Dettmar ¹. — Cet appareil ² (fig. 76) se compose de deux parties, du frictomètre proprement dit et du moteur qui doit l'actionner. Les organes essentiels du frictomètre sont un graisseur à bague, dans lequel est placée l'huile à essayer, et un arbre muni de deux volants. Le chargement est produit uniquement par le poids de cet arbre, plus celui des volants. L'huile employée pour le graissage peut, au moyen d'un serpentín chauffeur, placé dans le coussinet d'essai ou à l'aide d'un dispositif de chauffage électrique, être portée à une température déterminée, qui est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

Au moyen d'un moteur, il est communiqué à l'arbre et aux volants une vitesse de rotation de 1800 tours par minute, et un dispositif simple permet de débrayer le moteur pendant que l'arbre tourne.

La mesure est effectuée d'une façon extrêmement simple par détermination du temps de rotation du frictomètre porté à une vitesse de 1800 tours par minute, temps compté à partir du débrayage du moteur. Plus longtemps le frictomètre reste en mouvement, plus est faible la résistance due au frottement dans le coussinet.

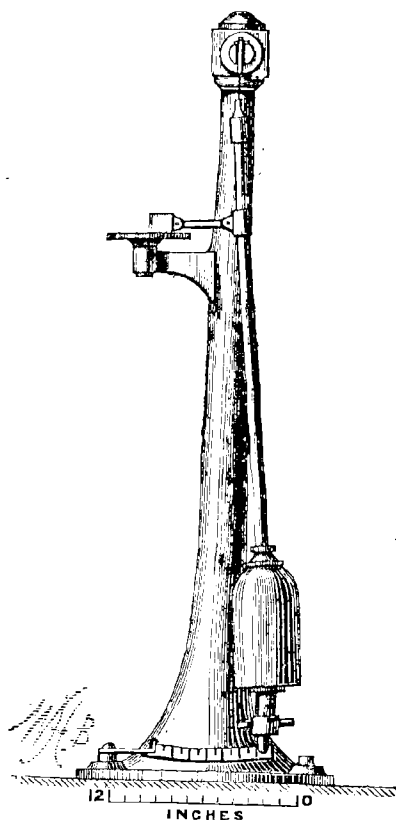


Fig. 75. — Pendule d'essai de Pailey.

¹ H. DETTMAR, *Neue Versuche über Lagerreibung nebst neuer Berechnungsmethode derselben*, in *Dingler's Journal*, 1900, p. 88.

² Fabriqué par LAHMEYER et Co, Frankfort-a-M.

L'essai a lieu avec l'appareil sous une pression, toujours la même et très peu élevée, de 3 kilogrammes seulement par centimètre carré, tandis que dans la pratique, les pressions s'élèvent jusqu'à

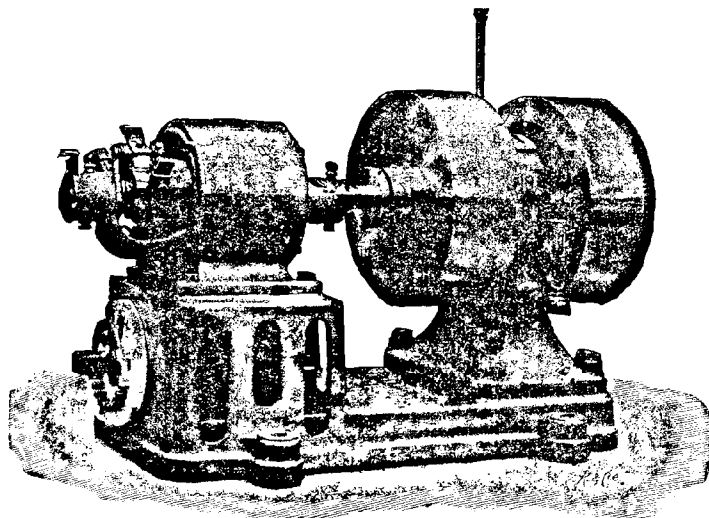


Fig. 76. — Appareil de Dettmar.

50 kilogrammes par centimètre carré et au-dessus. C'est là que se trouverait le principal défaut de l'appareil.

E. Machine de Fein-Kapff ¹. — Cette machine est représentée en coupe verticale par la figure 77. Elle se compose de l'électromoteur M, avec arbre vertical qui met en rotation un pivot S. Celui-ci tourne sur la crapaudine Z dans l'huile à essayer et il peut être chargé au moyen du poids G mobile sur un bras de levier. A l'aide d'un dispositif de chauffage, la température peut être modifiée à volonté et mesurée au moyen du thermomètre T. La consommation de force du moteur, dépendant de la résistance due au frottement dans le coussinet d'essai, est mesurée avec des instruments de précision. Le nombre des rotations du pivot, qui peut être réglé, est indiqué par le giromètre U. Comme on le voit, l'axe de la machine se meut dans une crapaudine. UBBELOHDE (communication person-

¹ S. KAPFF, *Dingler's Journ.*, 1900, p. 608 et *Zeitsch. d. Vereines d. Ing.*, 1898 et 1901.

nelle) admet que les vitesses différant les unes des autres que l'on observe avec les crapaudines en des points différents des surfaces frottantes, la force centrifuge, etc., nuisent à la comparaison avec

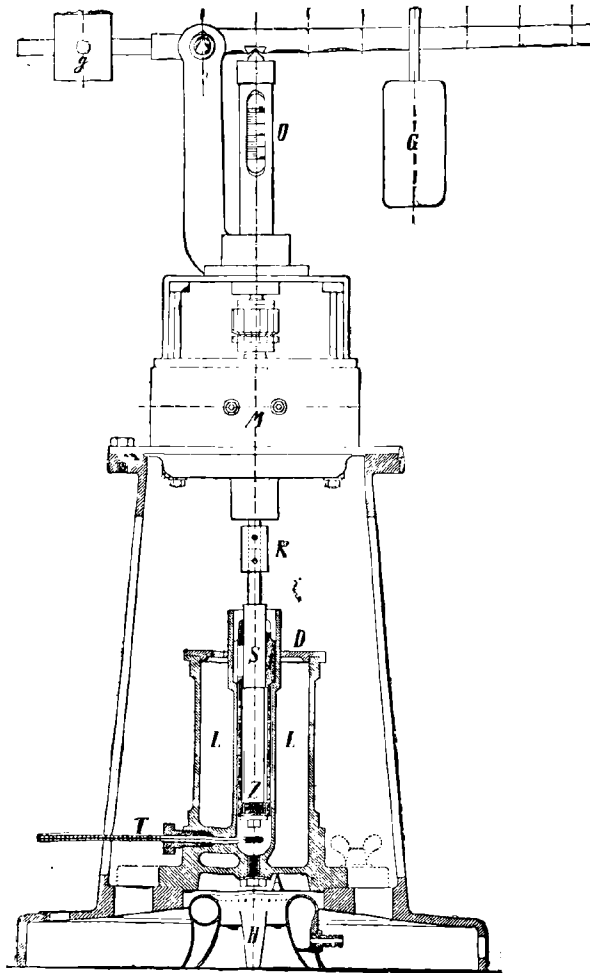


Fig. 77. — Appareil de Fein-Kapff.

les résistances totales du frottement se produisant dans les coussinets des transmissions ordinaires avec axe horizontal et ont plus de rapport avec les résistances se manifestant dans les turbines avec pivot, etc. Mais, suivant KAPFF, les influences signalées, comme des expériences pratiques l'auraient montré, sont si peu importantes,

que la machine serait cependant tout à fait convenable pour la comparaison pratique des huiles pour transmissions, pour cylindres et pour machines, etc.

F. Appareil de Wilkens¹. — Cet appareil se compose essentiellement de la chambre close K (fig. 78 et 79), à l'intérieur de laquelle tourne une roue à ailettes dans l'huile lubrifiante à essayer. A la

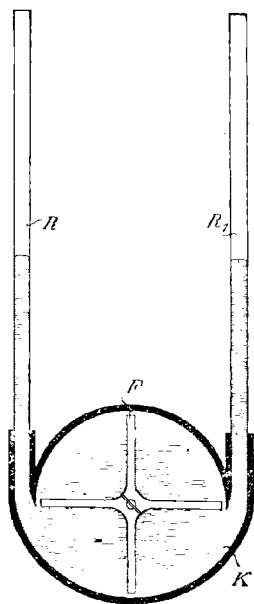


Fig. 78.

Appareil de Wilkens.

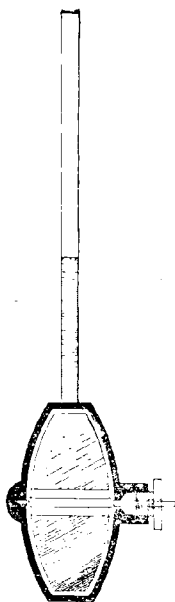


Fig. 79.

chambre K se rattachent les deux tubes ascendants en verre R et R₁, qui sont remplis à peu près jusqu'à la moitié de leur hauteur avec l'huile à essayer. S'on met la roue à ailettes en mouvement, l'huile contenue dans la chambre K participe au mouvement, tandis que l'huile renfermée dans les tubes R et R₁, après s'être mise à un certain niveau dans chacun d'eux, reste immobile. Le mouvement de l'huile dans la chambre, par suite de la résistance du frottement qui s'y produit, fait que la colonne liquide monte dans l'un des tubes et descend dans l'autre, de sorte que la différence de

¹ WILKENS, *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1904, Heft 7.

hauteur des deux liquides donne une mesure de la résistance du frottement interne de l'huile lubrifiante.

La consommation de force de la roue à ailettes actionnée par un électromoteur doit être déterminée; l'huile à essayer doit aussi être chauffée à la température requise à l'aide d'un dispositif convenable. La figure 80 représente l'appareil complet.

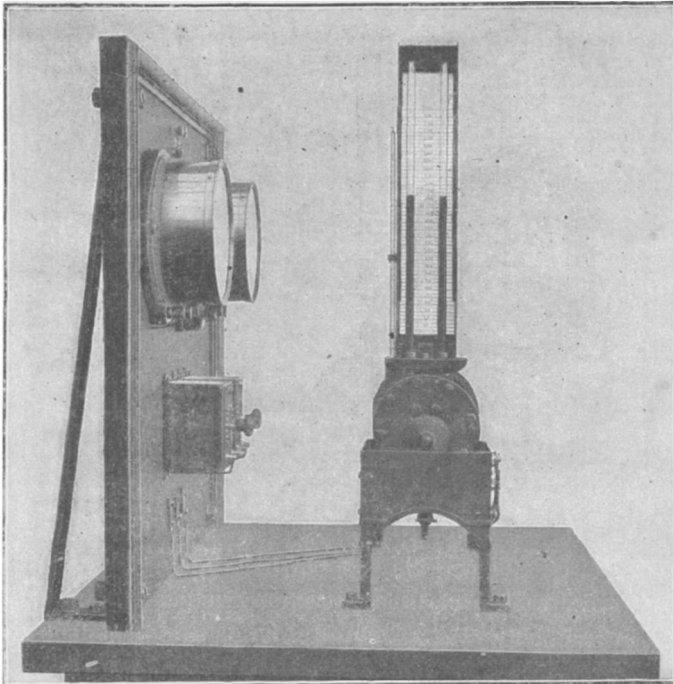


Fig. 80. — Appareil de Wilkens complet.

Suivant L. UBBELOHDE, le frottement interne ne peut pas être déterminé exactement avec cet appareil, parce que la différence des hauteurs est influencée par le mouvement giratoire et les courants se produisant avec des intensités différentes avec les huiles de frottement interne différent, ainsi que par la vitesse de rotation de la roue à ailettes.

[G. Appareil de Boulé. — Cet appareil (fig. 81), destiné à l'essai des lubrifiants pour cylindres de machines, permet de faire l'essai de graissage à la température à laquelle l'huile doit être employée dans

la pratique. Il comprend les organes suivants : *a)* Un coussinet spécial extensible, s'ouvrant sous l'action d'un ressort à boudin et frottant par sa surface extérieure contre la paroi intérieure d'un bain-marie circulaire ; un système de deux vis de réglage, dont l'un fait saillie au centre de l'appareil et permet de comprimer le ressort ; *b)* Un brûleur de BUNSEN ; *c)* Un thermomètre gradué en degrés, in-

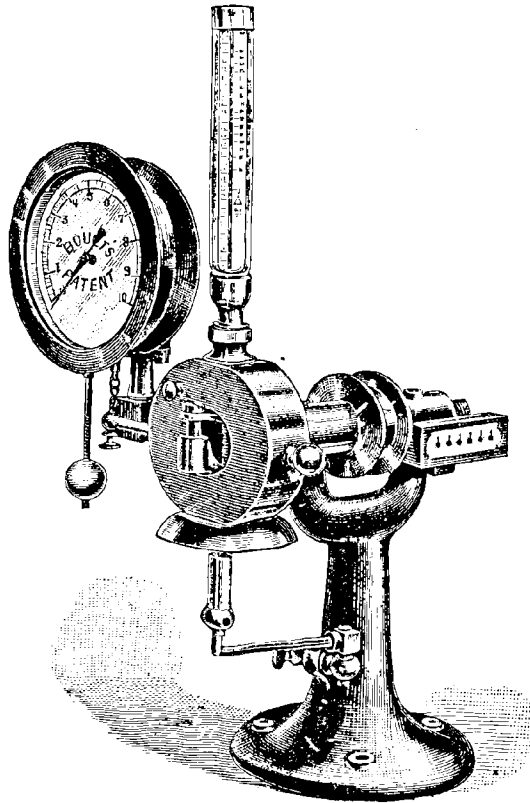


Fig. 81. — Appareil de Boulton.

diquant en même temps les pressions correspondant aux températures de l'échelle ; *d)* Un dynamomètre. Le bain-marie renferme une huile lourde, qu'on y introduit à l'aide d'un petit entonnoir recourbé, jusqu'à ce qu'elle déborde par le trou ménagé à la partie supérieure que l'on ferme ensuite avec un bouchon à vis.

Pour se servir de l'appareil, on commence par examiner si les surfaces frottantes sont parfaitement propres ; dans ce but, on serre les

vis de pression comprimant le ressort, ce qui permet d'enlever complètement le bain-marie et de vérifier l'état de ses surfaces. Celles-ci ayant été nettoyées avec soin, on verse par-dessus une quantité nécessaire du lubrifiant à essayer et l'on remet le bain-marie en place. On desserre ensuite les vis de pression pour permettre au ressort de donner toute son expansion, après quoi on allume le brûleur de BUNSEN. Quand le thermomètre indique la température à laquelle le lubrifiant doit être soumis dans le cylindre à vapeur, on met l'appareil en rotation et on le laisse tourner jusqu'à ce qu'il ait, par exemple, 50 p. 100 d'élévation de friction, par rapport à celle qu'indiquait le dynamomètre au début de l'expérience.

Le chiffre qui vient d'être indiqué est une limite convenable pour l'essai. Mais dans certains cas, il est préférable de faire tourner l'appareil, jusqu'à ce que l'on ait 100 p. 100 d'augmentation de friction. Il n'y a aucun avantage à pousser l'essai au delà, car l'huile est impropre à fournir un service plus prolongé et on court le danger de rayer les surfaces frottantes. Il est intéressant de connaître le chemin parcouru par les surfaces frottantes pendant l'essai. Il suffit pour cela de lire les indications du compteur avant et, après l'essai, de retrancher la première lecture de la seconde; la différence représente le nombre de tours. Les surfaces frottantes parcourent deux tiers de pied anglais (= 0,2032 mètre) pour une résolution; le nombre de pieds (1 pied = 0,30479 mètre) parcourus s'obtient donc en retranchant un tour du nombre de tours. La vitesse avec laquelle l'appareil doit tourner sera d'environ 500 à 600 tours par minute. Pour les huiles de machines à grande vitesse, le nombre de tours peut être porté à 1 000 par minute. La façon de procéder reste la même que précédemment. Il est essentiel de toujours nettoyer les surfaces frottantes lorsqu'on a terminé un essai.]

[**Appareil de Mac Naught.** — Dans cet appareil, le pouvoir lubrifiant est apprécié par l'observation directe de la diminution du frottement; il est représenté (en demi-grandeur naturelle) par les figures 82 et 83. A est une broche verticale, qui est vissée sur une table à l'aide du support B et de la vis C, ou fixée une fois pour toutes d'une autre manière. D est une poulie à l'aide de laquelle la broche A est mise en mouvement, E un plateau en laiton poli supporté par la

broche, il a les bords relevés et forme ainsi une capacité dans laquelle on verse l'huile à essayer ; sur ce plateau vient s'en appliquer un second, F, parfaitement rodé sur le premier ; son centre porte un canon, au bout duquel se place une petite vis venant reposer sur l'extrémité de la broche et servant de pivot au disque. Cette vis sert à régler l'écartement des deux plateaux, lequel doit être ménagé de manière à ce que leur distance soit la plus petite possible, sans qu'ils

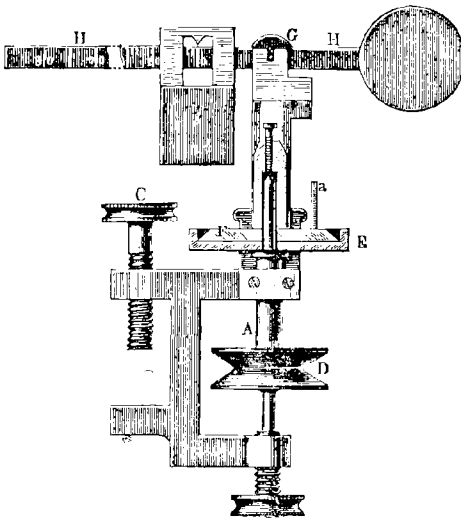


Fig. 82.

Appareil de Mac Naught.

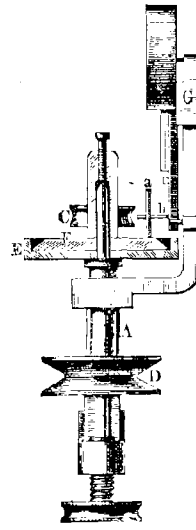


Fig. 83.

se touchent. Le plateau F porte une goupille *a* placée excentriquement ; celle-ci vient heurter contre une autre goupille horizontale *b*, fixée sur la tige *c* du levier G, qu'elle fait dévier. Le levier G est formé de deux bras H H ; le bras le plus court, qui est muni d'une échelle, est pourvu d'un contrepoids mobile J.

Pour essayer l'huile, on en fait tomber quelques gouttes sur le plateau inférieur E et l'on met la broche en rotation avec environ 500 tours par minute. Le disque F est entraîné et il presse d'autant plus fortement sur la goupille *b* que l'action lubrifiante de l'huile est plus faible. En poussant vers l'extrémité libre du levier le poids mobile, qui au commencement de l'expérience, par conséquent lorsque l'appareil est au repos, doit se trouver exactement sur le zéro, on ramène au point zéro la goupille déviée, et moins il faut déplacer le

contre poids, plus est grand le pouvoir lubrifiant de la matière essayée. Les vitesses et la durée de l'expérience étant les mêmes, les pouvoirs lubrifiants de deux huiles différentes sont par conséquent en raison inverse des distances du contreponds du point zéro.

Cet appareil, construit d'une manière très rationnelle, est très convenable pour apprécier le pouvoir lubrifiant sous une faible pression, mais il est inapplicable à l'examen des matières lubrifiantes sous une forte pression, ce qui est le cas le plus fréquent. Une huile très fluide, par exemple, peut être un excellent agent lubrifiant, lorsqu'elle n'est soumise qu'à une faible pression, tandis que sous une forte pression, elle peut perdre presque complètement ses propriétés lubrifiantes, parce qu'elle est chassée et qu'alors elle n'empêche plus le contact direct des surfaces frottantes.]

VIII. Action du froid.

Pour déterminer si les huiles minérales conservent une consistance convenable sous l'action du froid, il y a lieu de tenir compte des points suivants :

Si on remue les huiles minérales lorsqu'elles passent de l'état liquide à l'état solide, c'est-à-dire lorsque de liquides pouvant se réduire en gouttes, elles se solidifient en prenant la consistance d'une pommade, la congélation peut être beaucoup retardée par suite de la destruction des particules de paraffine et de brai qui s'étaient séparées en formant dans la masse de l'huile une sorte de réseau. Lorsqu'on détermine la température de solidification des huiles minérales, celles-ci doivent donc être refroidies sans secousses.

Les huiles sont refroidies pendant une heure au moins à la température de solidification, parce que les particules de paraffine ne se séparent pas instantanément, mais lentement et que l'huile ne prend que lentement la température du milieu ambiant. En chauffant les huiles avant le refroidissement, les limites de congélation peuvent être reculées par des dépôts de substances dissoutes dans l'huile ou par la fusion dans celle-ci de particules de paraffine ou de brai. De pareilles modifications peuvent aussi se produire lorsque l'huile chauffée est portée à la température de l'appartement et ensuite de nouveau refroidie à la température, à laquelle l'essai doit avoir lieu.

Ces variations de température qui se produisent aussi lors des transports et pendant la conservation de l'huile en attendant son emploi, font que quelques huiles, essayées sans autre traitement, montrent dans des temps différents des limites de congélation tout à fait différentes (voy. les tableaux XI et XII, p. 173).

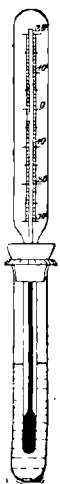


Fig. 84.
— Appareil pour l'essai préliminaire du point de solidification.

Les huiles minérales de couleur claire sont quelquefois presque tout à fait limpides, pendant qu'elles sont déjà solidifiées en une masse gélatineuse.

Lors de l'essai, il faut déterminer si et dans quelle mesure l'huile est fluide à une température prescrite (-5 ou -15° , etc.) ou bien quand l'huile laisse se séparer les premières particules solides et quand finalement elle acquiert la consistance d'une pommade. Comme sans la connaissance approximative des limites de congélation de l'huile, plusieurs refroidissements de chacun une heure, à différents degrés de froid, seraient nécessaires pour cela, on examine d'abord dans une expérience préliminaire (d'après la fig. 84) la consistance et les caractères extérieurs de l'huile à essayer, que l'on verse dans un tube à essais ; on place ensuite ce dernier dans un mélange de glace et de sel et on incline le tube de temps en temps, après l'avoir retiré pour quelques instants du mélange réfrigérant.

Pour refroidir les huiles pendant un temps suffisamment long à différents degrés de température, en vue d'un essai plus précis, on les place dans des solutions solides, réfrigérantes, composées différemment et de façon à donner le point de congélation qu'il s'agit de maintenir constant (voy. plus bas). Les solutions sont refroidies et amenées graduellement à la congélation au moyen de mélanges d'environ 1 partie de sel et 2 parties de glace concassée en petits morceaux, ou de neige.

Dans 100 parties d'eau	0°	$- 3^{\circ}$	$- 4^{\circ}$
	0 gr. de sel, par conséquent glace ordinaire	13 parties de salpêtre de potassium	13 parties de salpêtre de potassium et 2 p. de sel
	$- 5^{\circ}$	$8^{\circ},7$	$- 10^{\circ}$
	13 p. de salpêtre de potassium et 3,3 p. de sel	35,8 de chlorure de baryum	22,5 p. de chlorure de calcium
	$- 14^{\circ}$	$- 15$ à $15^{\circ},4$	
	20 p. de chlorure d'ammonium	25 parties de chlorure d'ammonium	

TABLEAU XI

Limites de solidification variables d'une huile minérale américaine pour broches, de couleur claire.

Marque des huiles	Viscosité à		Poids spécifique à 20°	Point d'inflammabilité, appareil Pensky Degrés centigrades	Teneur en acide p. 100 S.O.3	Ascension dans le tube en U en 1 minute mm.					
	30°	50°				0°		- 3°		- 5°	
						Huile non chauffée	Chauffée 10 minutes à 50°	Huile non chauffée	Chauffée 10 minutes à 50°	Huile non chauffée	Chauffée 10 minutes à 50°
a	7,40	2,40	0,8598	194	0	—	—	20	0	0	0
b	7,70	2,46	0,8612	191	0	—	—	19	0	0	0
c	5,24	2,03	0,8809	162	0	10,5	6	—	—	—	—
						—	—	0	0	—	—
						22 (2 jours plus tard)	3	—	—	—	—

TABLEAU XII

Limites de solidification variables d'une huile minérale russe lourde pour machines, de couleur claire.

Viscosité à		Poids spécifique à 20°	Point d'inflammabilité, appareil Pensky Degrés centigrades	Teneur en acide	Ascension dans le tube en U de 6 millimètres sous une pression d'eau de 50 millimètres millimètres	Consistance dans le tube à essais de 15 millimètres
20°	50°					
31,2	1,5	0,9040	161	0	Huile non chauffée — 15° — 12° — 10° — 7° 10 — 13 20 25 27	Huile non chauffée — 15° — 12° — 10° Fluide Fluide Fluide
					Chauffée à 30° Sans changement	Chauffée à 50° et ensuite abandonnée à la température de l'appartement pendant un jour — 15° — 12° — 10° Non fluide dans les trois cas
					Chauffée à 50° — 15° — 12° — 10° — 7° 0 4 10 20	

Les expériences sont effectuées comme il suit :

a. Procédé du tube à essais simple. — Pour ce procédé, qui suffit dans un grand nombre de cas de la pratique, on se contente d'observer

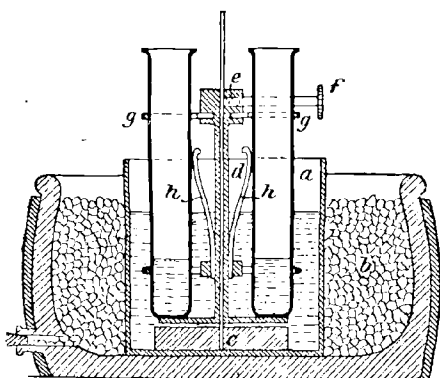


Fig. 85. — Appareil d'Hofmeister pour l'observation de la manière dont les huiles se comportent à basse température.

si à la température de l'expérience l'huile reste suffisamment fluide pour pouvoir produire des gouttes ou si elle se solidifie à la consistance d'une pommade ou du suif. L'appareil de HOFMEISTER¹ employé pour cet essai est représenté par les figures 85 et 86.

La solution saline réfrigérante se trouve dans le vase émaillé *a*, de 12 centimètres de diamètre ; le mélange de glace et de sel servant au refroidissement est placé dans le vase en terre *b*, entouré de feutre. Les tubes à essais remplis d'huile jusqu'à une marque tracée à 3 centimètres de hauteur sont placés dans le support *d e f g* (dont une vue supérieure est représentée par la figure 86). Lorsque les échantillons ont été refroidis pendant une heure, on observe la consistance de l'huile, comme lors de l'essai préliminaire. Suivant qu'une baguette plongée dans l'huile solidifiée, puis soulevée après un séjour d'un quart d'heure dans l'huile, adhère

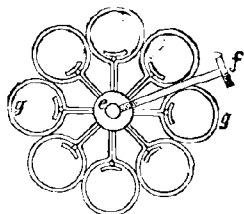


Fig. 86. — Appareil d'Hofmeister; vue supérieure du support des tubes contenant l'huile.

à celle-ci assez solidement pour que le tube puisse être soulevé avec elle ou qu'il n'en est pas ainsi, l'huile est considérée comme offrant la consistance d'une pommade ferme ou molle². On évite la surfusion des solutions réfrigérantes, qui se comportent comme l'eau dans les mêmes conditions, en détachant les parties congelées des parois du

¹ *Mitteilungen*, 1889, p. 24.

² Relativement à l'échauffement des échantillons avant les expériences, voy. plus loin **b**, 1.

vase et en retirant celui-ci de temps en temps du mélange réfrigérant. Dans le dernier cas, la glace se comporte comme de la glace fondant lentement. La température de la solution saline est lue sur un thermomètre exact, permettant d'évaluer le dixième de degré. Le mélange salin est renouvelé de temps en temps, suivant les besoins ; cela n'est en général nécessaire que pour les solutions de réfrigération à -15° .

On obtient commodément des températures constantes de -20° à -21° , en plaçant le mélange de glace et de sel dans un deuxième vase qui est également placé lui-même dans ce mélange. Avec un peu d'habitude, il suffit pour produire un abaissement de température à -21° de prendre approximativement les quantités de glace et de sel nécessaires.

Pour l'obtention des températures encore plus basses, on met de l'alcool dans le vase intérieur en tôle non émaillée et dans le vase extérieur, et l'on refroidit les huiles à essayer au moyen d'acide carbonique solide, qu'à l'aide d'une spatule on brasse dans les deux vases ; on peut aussi obtenir des températures constantes de $+25^{\circ}$, -30° , etc. pendant un temps suffisamment long.

b. Pour la comparaison numérique de la fluidité au froid, comme elle est nécessaire, par exemple, pour l'évaluation des huiles foncées

pour chemins de fer, on se sert de l'appareil représenté par les figures 87 à 91. La figure 87 montre la disposition exigée par l'Administration des chemins de fer prussiens pour l'essai des huiles minérales.

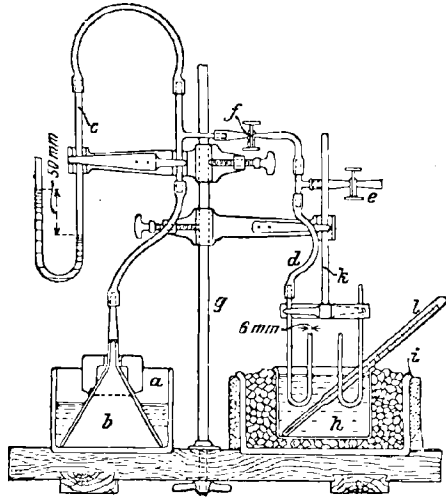


Fig. 87. — Appareil pour la comparaison de la fluidité des huiles à basse température.

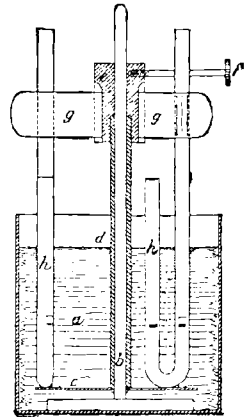


Fig. 88. — Coupe verticale du réfrigérant pour plusieurs tubes.

1. *Préparation de l'huile pour l'expérience.* — L'huile bien agitée dans le flacon la contenant est versée à la température de la chambre sur un tamis à mailles de $1/3$ de millimètre, afin d'éliminer

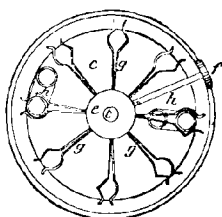


Fig. 89. — Plan de récipient réfrigérant pour plusieurs tubes.

les impuretés mécaniques. Pour se rendre compte de l'influence du chauffage sur le point de congélation, on essaie deux échantillons non chauffés et deux échantillons chauffés au bain-marie pendant 10 minutes à 50° . Il faut en outre, dans les cas où un essai rigoureux est exigé, essayer un échantillon chauffé et ensuite porté, comme il a été décrit plus haut, après une heure de refroidissement à la température d'essai ou à

— 25° , à la température de l'appartement, si les premiers échantillons non chauffés ont montré le point de congélation prescrit. Il est aussi convenable dans le procédé plus simple de l'essai relatif à l'action du froid (p. 172) de chauffer directement l'échantillon dans le tube à essais, c'est-à-dire avec l'appareil dont nous nous occupons dans les petits tubes en U, de 6 millimètres de diamètre (fig. 90).

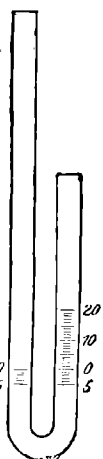


Fig. 90. — Tube gradué.

2. *L'introduction des huiles dans les tubes en U* a lieu par leur longue branche à l'aide de petites pipettes (fig. 91), qui sont munies d'une poire en caoutchouc pour aspirer l'huile, jusqu'aux marques zéro tracées sur chaque branche, à 3 centimètres de hauteur ; la branche la plus courte porte en outre une graduation en millimètres, comme le montre la figure 90. Le diamètre des tubes doit, même dans la courbure, ne pas différer des 6 millimètres prescrits, de plus de $\pm 0,3$ millimètres et il est mesuré au moyen de petites billes d'acier (de coussinets à billes).

3. *Le refroidissement des essais* dans les solutions réfrigérantes dure une heure, la surface de l'huile se trouvant au moins à 1 centimètre au-dessous de la surface de la solution de sel. A la fin du refroidissement, la pression est produite dans le compresseur.

4. *Disposition du compresseur* (fig. 92). — L'entonnoir *a* est d'abord

fermé inférieurement par la pince de MORE *k* et le manomètre à eau *u*, il est ensuite chargé au moyen du poids *c*, puis placé sur l'eau dans le vase *b*. Il se produit alors, dans l'entonnoir et dans l'air des tuyaux en caoutchouc et des tubes en verre, une pression correspondant à la différence de niveau de l'eau dans l'entonnoir et en dehors de ce dernier, pression qui est mesurée dans le manomètre. Pour amener la pression exactement à 50 millimètres d'eau, on verse de l'eau dans la cuvette *b* ou on ouvre un peu la pince *k*, la pince *l* étant ouverte.

5. *L'essai des échantillons refroidis* est effectué comme il suit : Les longues branches des tubes en U sont reliées, pendant que ceux-ci se trouvent encore dans le bain froid, avec le compresseur au moyen des tuyaux en caoutchouc et le robinet à dix voies *e* ; auparavant, la pince *l* est retirée du caoutchouc du tube à deux branches, afin d'éviter que pendant la mise en place des tuyaux l'air ne soit en même temps comprimé. Lorsque la communication des tubes en U avec le compresseur est complètement établie, les tuyaux de communication non utilisés sont fermés sur le robinet à dix voies au moyen de baguettes de verre et le bout de tuyau en caoutchouc qui se trouve sur le tube à deux branches est également fermé à l'aide de la pince *l*. On laisse ensuite agir la pression pendant 1 minute sur les huiles, en ouvrant la pince *k*, tout en observant une montre à secondes. Retirant ensuite rapidement la pince *l*, on rétablit la pression ordinaire dans toute la conduite d'air. Les petits tubes en U sont retirés de la solution froide ; l'ascension observée sur l'échelle de la courte branche, que l'on reconnaît même après l'écoulement de l'huile à l'humidité qui reste sur les parois, donne la mesure du degré de fluidité des huiles.

Relativement à l'influence que peut avoir la présence d'eau dans les huiles, les opinions émises sont généralement erronées ; ainsi, il est fréquemment admis que des huiles se solidifiant au-dessous de 0° se solidifient beaucoup plus facilement en présence d'eau. En réalité, cela n'est pas parce que l'eau, en mélange avec des huiles se solidifiant au-dessous de 0°, présente, lors du refroidissement au-dessous de 0°, de la tendance à la surfusion ; on a même observé



Fig. 91.
— Petite pipette pour le remplissage des tubes gradués.

des cas dans lesquels le mélange d'eau avec des huiles se solidifiant au-dessous de 0° a abaissé la température de solidification de ces dernières.

IX. Volatilité et inflammabilité

Les huiles minérales de graissage, c'est-à-dire les produits de distillation à points d'ébullition les plus hauts ou les résidus du pétrole brut, ne doivent être vaporisables que sous l'influence d'un chauffage

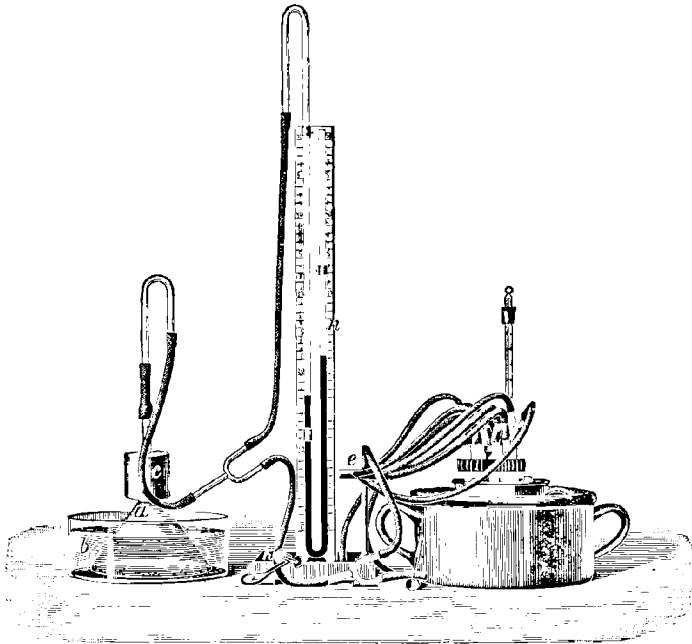


Fig. 92. — Détails du compresseur de l'appareil d'essai de la figure 87.

intense. Jusqu'à présent, on s'est contenté de déterminer, comme pouvant servir de mesure de la volatilité des huiles, le point d'inflammation, qui constitue un essai relativement facile, et qui est pratiqué, suivant son but, en vase ouvert ou fermé. Les qualités des huiles pour machines, surtout celles des huiles pour cylindres à vapeur, sont pour cette raison, conformément aux enseignements de l'expérience, jugées d'après le degré auquel elles s'enflamment.

Mais le point d'inflammabilité ne peut permettre une conclusion

certaine sur le degré de la volatilité d'une huile de graissage que lorsqu'il se trouve au-dessus de la limite minima fixée. Dans les cas douteux, on doit, pour juger de la qualité, effectuer une expérience de distillation dans le ballon d'ENGLER, afin de rechercher la présence de pétrole ou d'huiles analogues à la benzine ou bien en l'absence de ces huiles procéder à une expérience directe de vaporisation en vase ouvert, en déterminant la quantité volatilisée ⁴. La distillation dans le ballon d'ENGLER serait inutile pour les huiles de graissage exemptes d'huiles légères, à cause de la décomposition de celles-là. Les déterminations directes relatives à la volatilité ne sont pratiquement utiles presque uniquement pour les huiles destinées aux cylindres à vapeur, aux machines à vapeur surchauffée ou aux turbines à vapeur (voy. aussi *Huiles pour transformateurs*, p. 87). Pour juger de la volatilité des huiles minérales et naturellement aussi des dangers d'incendie qu'elles peuvent présenter, en se basant sur leur point d'inflammabilité, on doit, ce qui malheureusement n'a pas toujours lieu, considérer les différences souvent très grandes, dont il sera question plus loin, qu'une seule et même huile donne lorsqu'on l'essaie dans un vase ouvert et dans un vase fermé.

Pour la caractérisation de la volatilité ou des dangers d'incendie, on ne se base pas seulement sur le point d'inflammabilité, on aura aussi recours au point d'ignition, c'est-à-dire à la température à laquelle, à l'approche d'une flamme d'allumage, la surface s'enflamme et continue à brûler tranquillement. Ce point, vis-à-vis de l'essai du point d'inflammabilité, est même considéré par quelques auteurs comme une mesure plus précise de la volatilité des huiles de graissage.

a. Volatilité. — Il s'agit de la détermination exacte des quantités

⁴ La fixation d'une limite minima relativement au point d'inflammabilité est désirable pour les huiles pour chemins de fer, machines, cylindres, etc., afin de permettre d'indiquer d'une façon simple que l'huile de graissage est exempte d'huiles facilement volatiles et sans danger pour le feu, en outre pour la recherche de l'identité, et parce que le point d'inflammabilité est jusqu'à un certain degré en rapport avec les propriétés essentielles des huiles. La grandeur de ces limites doit être fixée pour les différentes sortes d'huiles conformément aux besoins particuliers de la pratique (Décisions de l'Association allemande).

d'huile se vaporisant à des températures déterminées, quantités qui naturellement ne peuvent pas être mesurées lors de la fixation du point d'inflammabilité ou de celui d'ignition; on peut alors se servir des dispositifs de HOLDE, qui sont représentés par les figures 93 et 94. Ces appareils servent pour la détermination des quantités

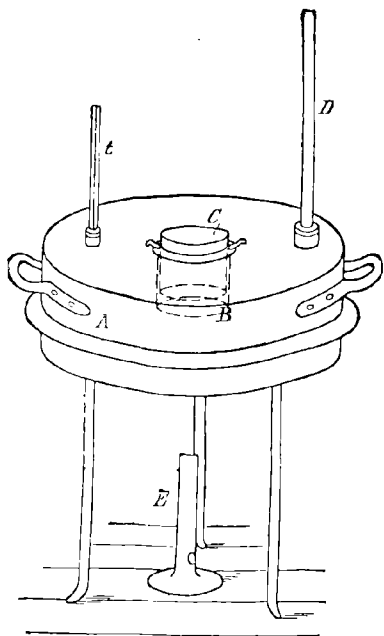


Fig. 93. — Appareil de Holde pour l'essai de la volatilité des huiles de graissage.

à-dire à environ $98^{\circ},5$ C., puis maintenue pendant 5 heures à cette température et ensuite refroidie rapidement à environ 40° F., c'est-à-dire à $5^{\circ},5$ C. La perte de poids d'une huile pour machines ne doit pas alors s'élever à plus de 0,10 p. 100. L'appareil ne semble pas disposé pour l'essai de la volatilité des huiles qui doivent être soumises à un chauffage intense.

Dans l'appareil de HOLDE¹, on emploie, construit exactement dans

heures des huiles pour transformateurs, pour cylindres à vapeur surchauffée, etc., aux températures constantes de 100, 170, 190 ou 310° .

L'appareil employé aux Etats-Unis, par le Conseil de salubrité de l'Etat de New-York pour l'essai de l'inflammabilité des huiles est également désigné pour la détermination des quantités d'huiles vaporisées dans certaines conditions. Dans ce but, le bain extérieur de l'appareil est rempli d'eau, après que le vase à huile taré a été rempli d'huile de la même manière que pour la détermination du point d'inflammabilité et il est ensuite pesé de nouveau. L'huile doit ensuite être en 10—15 minutes, dans le bain porté à l'ébullition, échauffée à la température de $208-210^{\circ}$ F., c'est-

¹ L'appareil représenté par la figure 94 est fourni par PAUL ALTMANN, à Berlin.

les mêmes dimensions, le vase à huile du dispositif de PENSKY pour la détermination du point d'inflammabilité. Suivant que l'on doit essayer un échantillon ou simultanément deux échantillons d'huile, le chauffage est produit par les vapeurs de liquides bouillant dans l'appareil simple à soudure dure (fig. 93) ou dans l'appareil double (fig. 94). Dans le bain-marie A, on porte à l'ébullition, au moyen du

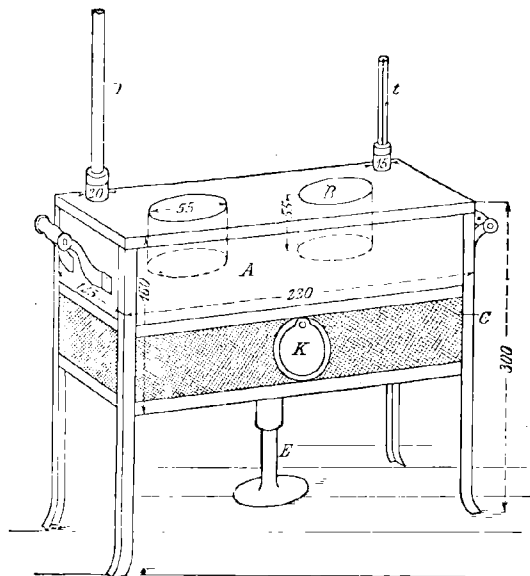


Fig. 94. — Appareil de Holde double pour l'essai de la volatilité des huiles de graissage.

brûleur E, suivant la température d'essai désirée, une solution aqueuse de sel marin ou du toluène (point d'ébullition 110°), du nitrobenzène (point d'ébullition 209°) ou de l'anthracène (point d'ébullition 351°). Pour liquéfier les vapeurs, on emploie un réfrigérant à eau ou un déflegmateur D de 1 centimètre de diamètre et 1,50 mètre de longueur. Le thermomètre *t* est placé dans une gaine.

Au moyen du bain de sûreté *c*, dans lequel on introduit le brûleur par une ouverture étroite, le danger de l'inflammation des vapeurs est presque exclu. On allume le brûleur en déplaçant le disque fermant l'ouverture K.

La petite chaudière B reçoit, pour la transmission de la chaleur nécessaire pour le chauffage des vases de PENSKY que l'on y suspend, soit de la glycérine (pour des expériences à 100°), soit de l'huile pour

cyindres à vapeur s'enflammant à haute température (point d'inflammabilité supérieur à 300° dans l'appareil PENSKY), pour les expériences à 200 et 300°. L'huile à essayer est versée dans le creuset de PENSKY jusqu'à la marque que porte ce dernier, laquelle se trouve à une hauteur telle que le liquide y forme une couche haute de 3,05 centimètres. Le creuset n'est placé dans le bain de glycérine ou d'huile que lorsque le thermomètre plongeant dans le bain de vapeur indique déjà depuis quelques minutes le point d'ébullition du liquide contenu dans le bain.

L'huile à essayer contenue dans le creuset ne prend pas tout à fait la température du bain de vapeur, à cause de la perte de chaleur qu'elle subit, ainsi que le bain intermédiaire, par suite du rayonnement extérieur. Une huile versée dans le creuset atteindrait à peu près la température de 100° dans le bain de sel bouillant (point d'ébullition 107° environ), seulement 193—195° dans les vapeurs de nitrobenzène et 305—310° dans les vapeurs d'anthracène. Afin de pouvoir mesurer cet échauffement dans chaque cas, on place un thermomètre dans chacun des échantillons d'huile à essayer et à la fin de l'expérience, lorsqu'on enlève le thermomètre, on essuie l'huile adhérent à ce dernier avec un morceau de papier buvard, que l'on a eu soin de peser au début avec le creuset rempli d'huile. Le creuset refroidi dans de l'eau après l'expérience est pesé avec l'huile qu'il renferme et le papier employé pour essuyer le thermomètre ; mais il faut auparavant sécher les parois extérieures du creuset et le laisser séjourner pendant une demi-heure au moins dans un exsiccateur.

b. Détermination du point d'inflammabilité. — 1. *Dans l'appareil de Pensky-Martens*⁴. — Cet appareil est représenté par la figure 95 ; la figure 95 *a* en donne une coupe verticale, la figure 95 *b*, le plan du couvercle et la figure 95 *c*, la poignée pour retirer du bain le vase chaud. Grâce au mode de chauffage et à la façon dont la flamme d'allumage est manœuvrée et l'inflammabilité observée, l'appareil permet de travailler avec une sécurité complète, tandis que dans les dispositifs ouverts, ces avantages n'existent pas, et l'accumulation des vapeurs

⁴ Construit par SOMMER et RUNGE, à Berlin.

au-dessus de la surface de l'huile, qui ne subit aucune perturbation dans les appareils fermés, est facilement dérangée lorsqu'on travaille dans un espace non exempt de courants d'air. L'appareil de PENSKY

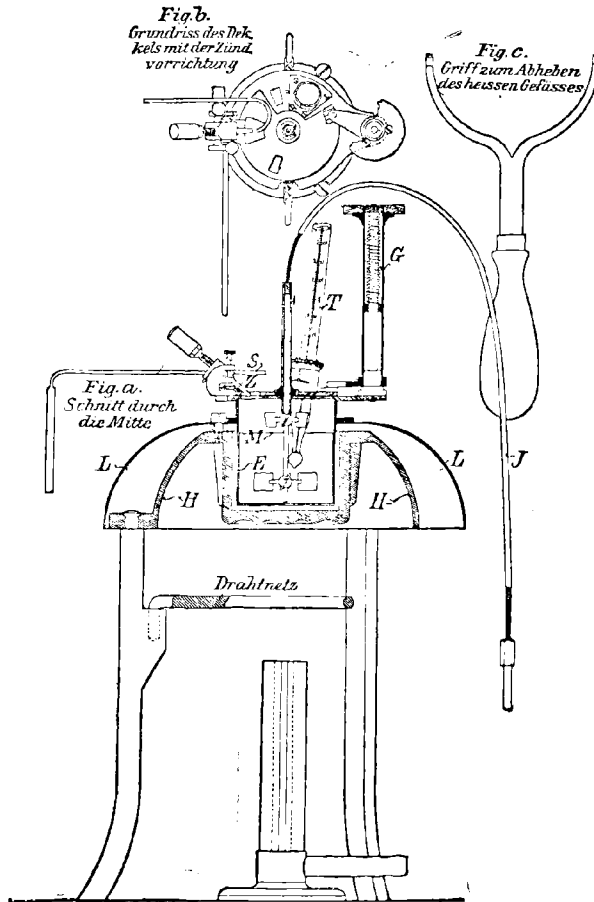


Fig. 95. — Appareil de Pensky-Martens.

Schnitt durch die Mitte : coupe par le milieu ; Grundriss des Deckels mit der Zündvorrichtung : plan du couvercle avec le dispositif d'allumage ; Griff zum Abheben des heissen Gefasses : poignée pour enlever le vase chaud ; Drahtnetz : toile métallique.

offre, en outre, cet avantage que l'on peut comparer les résultats avec ceux qui sont fournis par le dispositif d'ABEL, lorsqu'il s'agit d'huiles inflammables à basse température, et il est avec cela d'une grande sensibilité. Ainsi, de très petites quantités de vapeurs facilement volatiles, qui avec le creuset se dégagent sans obstacle et sans qu'on

s'en aperçoive, suffisent pour abaisser souvent, très fortement, le point d'inflammabilité dans l'appareil de PENSKY.

Pour faire une expérience, on verse l'échantillon d'huile dans le vase E jusqu'à la marque M, qui se trouve à 34 millimètres au-dessus du fond de E, et l'on chauffe au moyen d'un brûleur triple. Le vase E repose, séparé par une couche d'air, dans le corps en fer H, qui, au moyen de l'enveloppe en laiton L, est protégé contre un rayonnement calorifique trop intense¹. Dès que l'huile chauffée par le brûleur triple a atteint environ 100°, l'agitateur à main est mis en mouvement sans interruption. A partir de 120°, *l'agitateur étant toujours en mouvement*, la petite flamme d'allumage Z, alimentée par du gaz ou de l'huile de navette, est, par rotation de la poignée G, plongée dans la partie supérieure du vase E, où se rassemblent les vapeurs, d'abord de 2° en 2° et plus tard, lorsque la flamme d'allumage paraît plus grosse, quand on la plonge dans les vapeurs, de degré en degré, en continuant ainsi jusqu'à inflammation évidente des vapeurs dans l'espace sombre les contenant. La température lue à ce moment sur le thermomètre *t*, température qui doit subir les corrections relatives à la colonne en dehors de l'appareil et aux erreurs du thermomètre, est le point d'inflammabilité. L'inflammation est quelquefois suivie de l'extinction complète de la petite flamme d'allumage. En plongeant de nouveau celle-ci, l'inflammation n'a pas besoin de se renouveler, parce qu'il ne se rassemble de nouvelles quantités de vapeurs inflammables qu'en chauffant de nouveau. Pour l'observation, il est convenable de choisir un éclairage peu intense.

En admettant que l'agitation soit faite avec soin, la température doit, pendant le chauffage jusqu'à 120°, monter de 6 à 10° par minute, mais à partir de 20°, au-dessous du point d'inflammation, elle ne doit plus s'élever que de 4 à 6° dans le même temps. Dans ces conditions, on évite une trop longue durée de l'expérience et un surchauffage de l'huile.

Si le point d'inflammation était au-dessous de 120°, ce qui est rare avec les huiles de graissage, on doit agiter à partir de 80° et à partir de 100° la petite flamme d'allumage doit être plongée dans les va-

¹ Le revêtement de l'enveloppe en laiton avec de l'amiante s'est montré tout à fait convenable au point de vue du maniement de l'appareil.

peurs, l'agitateur étant toujours maintenu en mouvement. La petite flamme de sûreté S, disposée à côté de la flamme d'allumage, s'oppose à l'extinction de celle-ci lorsqu'elle est plongée dans l'appareil.

Les points d'inflammabilité, obtenus en répétant les expériences avec les mêmes huiles, ne doivent pas en géuéral différer de plus de 3°; les différences oscillent ordinairement entre 0 et 2°. C'est pour cela qu'en général, pour la formation d'une moyenne, il suffit de répéter deux fois l'expérience et ce n'est qu'accidentellement qu'une troisième ou une quatrième expérience est nécessaire.

Lorsqu'on a affaire à des mélanges avec des huiles grasses ou à des huiles grasses pures, les résultats des expériences successives avec le même produit présentent des différences beaucoup plus grandes, parce que les matières grasses chauffées ne se décomposent pas uniformément et dégagent des quantités de gaz combustibles qui ne sont pas les mêmes dans chaque expérience.

L'huile qui a été employée une fois pour l'expérience ne peut pas toujours être regardée comme irréprochable pour un nouvel essai, parce que le point d'inflammabilité peut s'être un peu élevé par suite de l'émission des vapeurs.

Les thermomètres dont on doit se servir pour l'appareil seront établis de façon à ce que, pendant l'essai, conformément à l'usage auquel ils doivent servir dans cet appareil, ils plongent jusqu'à la douille dans le bain dont ils doivent indiquer la température. Les erreurs faites dans ces conditions épargnent le calcul de correction nécessaire à chaque essai pour la partie de la colonne de mercure qui se trouve en dehors du bain. Il est convenable d'employer les mêmes thermomètres pour l'essai en creuset ouvert et alors on lit toujours sur le thermomètre les points d'inflammabilité immédiatement corrigés.

Les huiles contenant de l'eau ne doivent être essayées dans l'appareil de PENSKY que lorsque, pendant l'expérience, la flamme d'allumage ne s'éteint pas, autrement, il faut les déshydrater par le chlorure de calcium et ensuite les filtrer. L'extinction de la flamme d'allumage produite par l'eau ne doit pas être confondue avec l'extinction qui a lieu après l'inflammation au point d'inflammabilité.

2. *Dans l'appareil d'Abel pour pétrole.* — Il n'arrive qu'exception-

nellement que les huiles de graissage sont mélangées avec du pétrole ou qu'elles s'enflamment à une si basse température que le point d'inflammabilité ne peut pas être déterminé dans l'appareil de PENSKY. Dans ce cas, on a recours à l'essayeur de pétrole d'ABEL, analogue à l'appareil de PENSKY. Dans les essais d'huile de graissage, on n'a pas besoin de s'occuper de la hauteur barométrique.

3. *En creuset ouvert.* — La détermination du point d'inflammation en creuset ouvert s'est beaucoup plus répandue que la méthode de

PENSKY à cause de la simplicité d'exécution de l'expérience et parce qu'elle correspond mieux aux conditions dans lesquelles l'huile se trouve dans la pratique sur les surfaces à lubrifier.

En Allemagne, l'essai est généralement effectué pour les huiles pour wagons d'après les prescriptions des chemins de fer de l'Etat prussien, en se servant d'une capsule hémisphérique et en plongeant la flamme verticalement ; pour toutes les autres huiles, on opère d'après les indications de BRENKE dans une capsule plate, placée dans un bain de sable en approchant

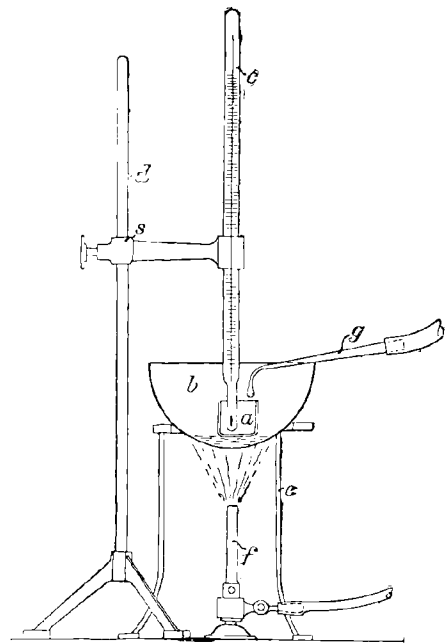


Fig. 96. — Appareil des chemins de fer prussien pour la détermination du point d'inflammabilité des huiles de graissage.

la flamme d'allumage horizontalement.

Nous allons décrire, d'après les conditions de livraison exigées par les chemins de fer prussiens et la figure 96, le dispositif usité pour la détermination du point d'inflammabilité des huiles de graissage employées par ces chemins de fer.

a est un creuset en porcelaine vernissée, destiné à recevoir l'huile ; il est cylindrique et a intérieurement 4 centimètres de hauteur et 4 centimètres de diamètre ; la capsule en tôle hémisphérique *b* a

48 centimètres de diamètre et elle est remplie de sable fin jusqu'à une hauteur de 4,5 centimètre; l'échelle du thermomètre va de 400 à 200°; *g* est le tube d'allumage avec tuyau en caoutchouc.

Le creuset est rempli avec l'huile jusqu'à un centimètre au-dessous du bord et placé dans le sable, mais non enveloppé dans ce dernier. La capsule en tôle protège pendant l'essai la surface de l'huile des courants d'air nuisibles.

A partir de 100°, on chauffe lentement, de façon à éviter un surchauffage. Lorsque l'huile a atteint le degré de température auquel elle doit être essayée (120°), en faisant glisser le tube *g* sur le bord de la capsule *b*, on imprime à la flamme d'allumage longue de 10 millimètres un mouvement de va-et-vient en direction horizontale, au-dessus du creuset *a*, dans le plan de son bord ¹, de façon qu'à chaque fois la flamme demeure 4 secondes au-dessus du creuset et soit touchée par les vapeurs qui peuvent se dégager, mais sans que la flamme arrive au contact de l'huile à essayer ou du bord du creuset. Jusqu'à 145°, on essaie de 5 en 5°, à partir de 145° de degré en degré. Le chauffage doit être continué jusqu'à ce que, à l'approche de la petite flamme, il se produise une inflammation passagère au-dessus de la surface de l'huile ou une détonation se traduisant par un léger bruit.

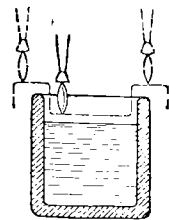


Fig. 97. — Indication du trajet que doit parcourir la flamme d'allumage.

Il est difficile de toujours régler l'élévation graduelle de température de façon qu'elle ne se fasse pas par moins de 2° et par pas plus de 5° en une minute. S'il n'en est pas ainsi, les points d'inflammabilité obtenus sont trop hauts ou trop bas. En outre, il arrive quelquefois qu'avec la main, le chalumeau n'est pas dirigé uniformément sur les différents points de l'essai; lorsque la flamme d'allumage est approchée trop près, le point d'inflammation est trouvé trop bas; si on ne l'approche pas assez, il est trouvé trop haut. Par suite de cela, il arrive fréquemment lors de l'essai des mêmes huiles en différents points, d'après les méthodes des chemins de fer prussiens, que l'on trouve de très grandes différences, tandis que les valeurs déterminées avec l'appareil de Pensky sont en général bien concordantes.

¹ La flamme elle-même, conformément à la figure 97, doit être plongée verticalement et être éloignée de la surface de l'huile de 2,3 millimètres.

L'appareil de MARCUSSON, dans lequel la flamme d'allumage est dirigée mécaniquement, permet de tenir à une distance toujours uniforme la pointe de la flamme. Les figures 98 et 99 montrent en coupe verticale et en plan l'appareil construit par les VEREIN-FABRIKEN FÜR LABORATORIUMSBEDARF, à Berlin. La capsule *b*, fixée solidement sur un trépied, est munie, à 1,5 centimètre au-dessus de son fond, d'un support *h*, qui fixe exactement la position du creuset *a* sur le sable. Latéralement, sur le bord de la capsule est fixé un court tube *i*, dans lequel est adapté exactement un boulon *k*. Le tube présente supérieurement et inférieurement dans le sens de sa longueur une fente longue de 3 centimètres, dans laquelle se meut une pointe *l*, reliée solidement inférieurement avec le boulon *k* et supérieurement avec le tube d'allumage *g*. A son extrémité gauche, la fente se courbe à angle droit, ce qui permet de relever la pointe du tube d'allumage et de le mettre ainsi dans la position de repos indiquée par les lignes ponctuées. Le boulon *k* est muni à son extrémité droite d'une poignée *o*, à l'aide de laquelle il est manœuvré.

La position du tube d'allumage est choisie de façon que la pointe se trouve à 2,0 millimètres au-dessus du bord du creuset. Lors du chauffage de la température de l'appartement à 153° environ (point d'inflammabilité moyen de la plupart des huiles pour wagons), l'huile monte dans le creuset de 4 millimètres environ. Au voisinage du point d'inflammation, elle ne se trouve donc plus à 10 millimètres du bord du creuset, mais à 6 millimètres environ. Comme la flamme est longue de 10 millimètres, la pointe du chalumeau devrait théoriquement être éloignée de 6,5 millimètres du bord du creuset, si la pointe de la flamme, conformément aux prescriptions, doit être approchée à 2,3 millimètres de l'huile. Mais l'expérience a appris que lorsque la flamme est approchée de la surface chaude de l'huile, elle est déviée latéralement par les vapeurs montant de la surface de l'huile. A cause de cela, la pointe du chalumeau ne doit être tenue éloignée du bord du creuset que de 2 millimètres.

Le thermomètre, comme l'a proposé D. HOLDE, est fixé au bras *m* à l'aide de la pince *n*, sans support libre particulier. Afin de préserver de la chaleur rayonnante l'observateur et le mécanisme servant à la manœuvre du tube d'allumage, le trépied est partiellement entouré d'amiant. Cela permet aussi de régler plus facilement l'élé-

vation de la température, parce que la flamme, étant ainsi à l'abri des courants d'air, brûle plus uniformément.

Pour effectuer l'essai, on tourne d'abord le boulon *k* en avant, à l'aide de la poignée *o*, de façon que le tube d'allumage arrive en

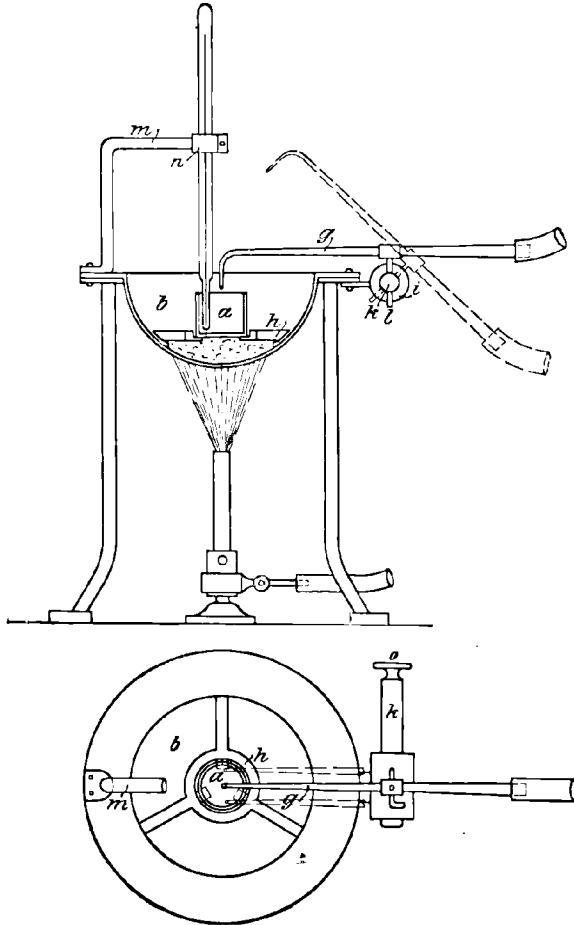


Fig. 98 et 99. — Appareil de Pensky-Mercusson.

position horizontale, on le fait mouvoir une fois dans la fente en tirant à soi et le repoussant et on abandonne ensuite la poignée. Le tube d'allumage retombe ensuite de lui-même dans la position ponctuée.

Grâce à la manœuvre mécanique du tube d'allumage :

1° La distance entre la flamme et l'huile est exactement réglée.

2° La voie que doit suivre le tube d'allumage est exactement déterminée. Le tube d'allumage ne s'approche des parois internes du creuset que jusqu'à une distance de 10 millimètres environ, de sorte qu'une inflammation prématurée de l'huile, par suite de surchauffage contre les parois du creuset, est sûrement évitée.

En employant un brûleur réglable avec échelle, on peut aussi régler plus facilement l'élévation de la température qu'avec le brûleur ordinaire.

Pour la détermination du point d'inflammabilité d'après BRENKEN, on se sert du dispositif représenté par les figures 100 et 101 et pourvu d'un mécanisme de direction de la flamme d'allumage analogue au précédent.

La flamme longue de 10 millimètres, étant tenue en position horizontale, est amenée au-dessus de l'huile dans le plan du bord du creuset et est retirée. L'élévation de la température doit être de 2-3° par minute. Le creuset est placé sur une couche de sable haute de 2 millimètres et il est entouré de sable jusqu'à la moitié de sa hauteur. Sa position est exactement fixée par trois petites saillies qui se trouvent sur le fond de la capsule, ainsi que par le couvercle de celle-ci.

Les creusets sont munis de deux marques à 10 et à 13 millimètres au-dessous du bord supérieur. On remplit jusqu'à la marque supérieure lorsqu'il s'agit d'huiles pour machines et jusqu'à la marque inférieure s'il s'agit d'huiles pour cylindres, parce qu'elles se dilatent très fortement jusqu'au point d'inflammabilité très élevé et que par suite de cela elles débordent facilement.

Différence entre les points d'inflammabilité déterminés dans l'appareil Pensky-Martens et ceux qui sont obtenus en creuset ouvert.

Comme les vapeurs dégagées des huiles minérales lors de l'essai en creuset ouvert sont entraînées en plus grandes quantités et moins uniformément par les courants d'air que dans l'appareil de PENSKY-MARTENS, qui n'est que peu ouvert et seulement pendant peu de temps, les points d'inflammabilité trouvés dans le premier sont toujours plus élevés que dans l'appareil de PENSKY. Avec les huiles minérales pour machines de composition normale, les différences

oscillent suivant le degré du point d'inflammation entre 5 et 40°. Mais avec les pareilles huiles qui renferment de petites quantités d'éléments facilement volatils et s'enflammant en vases clos à une basse température, par exemple, d'huiles analogues à la benzine et au pétrole, on trouve des différences beaucoup plus grandes, s'élevant dans certaines circonstances à 140° et plus. Ainsi, par exemple, le point d'inflammabilité de certaines huiles minérales s'enflammant à 180° dans l'appareil de PENSKY et à près de 200° dans le creuset est par addition de 0,5 de benzine, qui diminue la viscosité de 8 p. 100, abaissé au-dessous de 80°, tandis que dans le creuset ouvert on ne remarque aucun changement dans le point d'inflammabilité primitif. D'autres huiles s'enflammant à de moins hautes températures (entre 160 et 180° en creuset ouvert) présentent aussi dans le creuset ouvert un fort abaissement du point d'inflammation après addition de 0,5 p. 100 de benzine. Les indications relatives au point d'inflammation des huiles de graissage ne peuvent donc être comparées que si l'on désigne l'appareil employé.

c. Détermination du point d'ignition. — Sous la dénomination de point de combustibilité ou d'ignition de l'huile, on désigne la température à laquelle, à l'approche d'une flamme, immédiatement retirée, de la surface de l'huile, celle-ci s'enflamme et continue à brûler tranquillement.

La détermination du point d'ignition est effectuée à la suite de celle du point d'inflammabilité dans le creuset placé dans une capsule plate remplie de sable (fig. 100 et 101). La température est élevée d'une façon continue de 2-5° par minute jusqu'au point d'ignition. La flamme dirigée horizontalement est, lors de l'essai, tenue près de l'huile seulement pendant 1-2 secondes et elle ne doit pas la toucher, parce que le surchauffage de l'huile fait que l'on obtient des nombres trop faibles.

d. Essai de distillation et détermination du point d'ébullition. — Ces essais sont effectués sur les huiles minérales de graissage principalement en vue de la recherche de produits de distillation du pétrole, par exemple, lorsqu'il s'agit de la tarification douanière de ces huiles. Pour la simple recherche du pétrole, le fractionnement

d'après ENGLER est suffisant (p. 17). Si le produit commence à bouillir au-dessous de 150°, cela indique la présence de pétrole lampant. La quantité de ce dernier ne peut être déterminée qu'approximativement par distillation jusqu'à 300°.

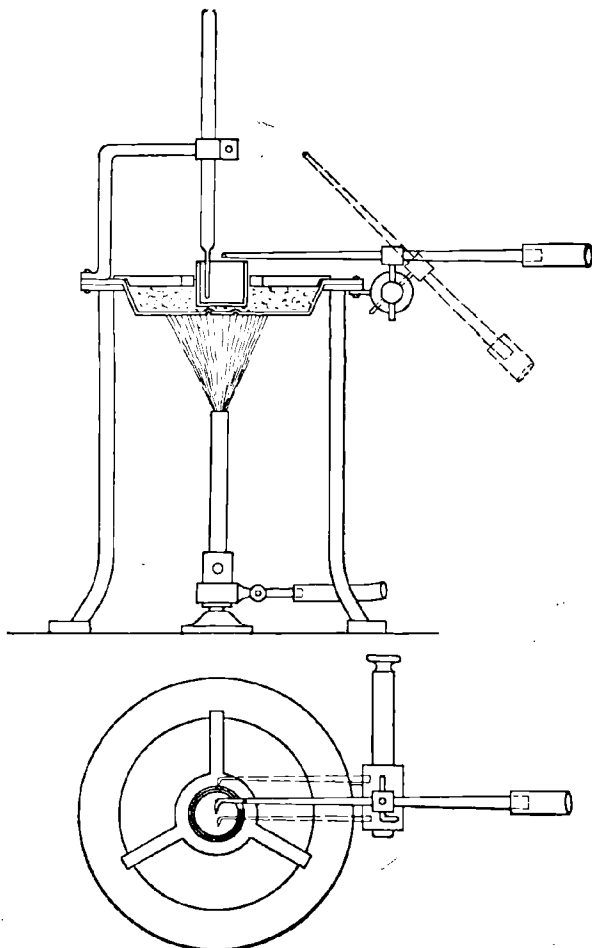


Fig. 100 et 101. — Appareil de Brenken.

L'essai pour les besoins de la douane et la tarification des huiles de graissage, des huiles brutes, etc., sont basés sur l'épreuve par distillation ; celle-ci est effectuée à l'aide des appareils décrits p. 17 et 18 et d'après les indications données dans ces mêmes pages.

X. Essais optiques

a. Rotation du plan de polarisation. — La détermination de la rotation optique des huiles peut être utile pour découvrir directement ou la confirmer, lorsqu'elle a déjà été découverte par d'autres moyens, une falsification par l'huile de résine, ou lors de l'essai d'huiles, principalement d'huiles de résine pour fixer l'identité de différents échantillons. Les huiles minérales dévient à droite le plan de polarisation de la lumière de 0 à 1°,2 ; pour quelques huiles, la déviation peut aller jusqu'à + 3°,4 ; la rotation est en général d'autant plus grande que le point d'ébullition est plus élevé. Les huiles de résine donnent une déviation à droite de 30 à 44°, et celle-ci peut même aller jusqu'à 50°, d'après DEMSKI-MORAWSKI. Parmi les huiles grasses, l'huile de sésame, l'huile de ricin et les huiles qui s'en rapprochent dévient seules d'une façon notable la lumière polarisée, la première de + 3,1 à 9° et les dernières de + 40,7 à - 43°. L'huile de ricin et les huiles analogues, qui contiennent surtout les glycérides d'oxyacides, possèdent des atomes asymétriques ; les huiles de résine, également actives comme on le sait, contiennent des résidus de terpènes optiquement actifs. Pour déterminer la rotation optique, on peut, pour les usages ordinaires, se servir du polarimètre simple à pénombre de LAURENT ; mais l'appareil de LIPPICH-LANDOLT permet des lectures plus exactes. Les dispositions optiques les plus essentielles des deux appareils sont représentées d'une façon schématique par les figures 102 et 103.

Une plaque mince *a* taillée dans un cristal de bichromate de potassium sert comme filtre des rayons lumineux (lorsqu'on se sert d'un éclairage monochromatique, par exemple d'une lampe à sodium, la plaque *a* peut être supprimée) ; deux prismes de spath calcaire biréfringents *b* servent de polarisateur et peuvent, à l'aide du levier B, être tournés dans leur monture afin de modifier la sensibilité ; en outre, dans l'appareil de LAURENT (fig. 102), il se trouve un diaphragme rond *c*, contenant une plaque de verre et une mince plaque de quartz, qui couvre le cercle à moitié. A la place de ce diaphragme il y a dans le dispositif de LIPPICH (fig. 103) deux prismes doubles *d*, qui couvrent chacun un tiers du cercle et laissent libre

une fente dans le milieu. Viennent ensuite, dans les deux appareils le tube *d* contenant le liquide, le prisme de NICOL servant d'analyseur et trois ou quatre lentilles *f* et *g* formant une petite lunette.

L'analyseur et le disque D (fig. 104) divisé en demi-degrés et relié à la monture de l'analyseur peuvent être tournés à l'aide du levier *g*

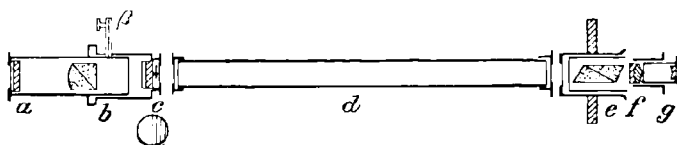


Fig. 102. — Polarimètre de Laurent ; coupe schématique longitudinale.

pour les grands mouvements et à l'aide de la vis *m* pour la mise au point exact. La vis *k* permet de fixer le disque D. Les verniers, que l'on observe à l'aide des loupes *l*, permettent la lecture des minutes entières dans l'appareil de LAURENT et des centièmes de degré dans celui de LIPPICH ; cependant, comme l'observation à travers les prismes de LIPPICH est beaucoup plus précise qu'à travers la plaque

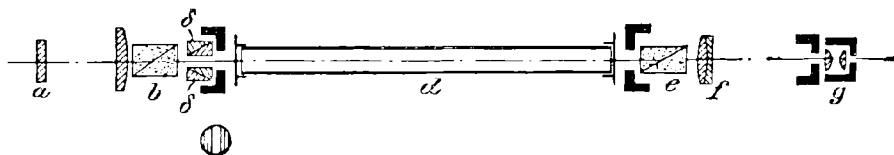


Fig. 103. — Polarimètre de Lippich-Landolt ; coupe schématique longitudinale.

de quartz de l'appareil de LAURENT, les lectures dans le polarimètre de LIPPICH sont beaucoup plus exactes. Lors de la lecture, on détermine d'abord combien de degrés entiers ou de demi-degrés ont passé le point zéro du vernier ; admettons que ce soit 9 degrés entiers et un demi-degré = $9^{\circ},30'$; le point zéro du vernier se trouve maintenant entre le trait de ce demi-degré et le trait 10 degrés ; la rotation de cette partie d'un demi-degré indique celle du trait du vernier qui coïncide avec un trait quelconque de la division du cercle ; si c'est par exemple le vingt-quatrième trait, la rotation s'élève à 24 minutes de plus ; la lecture totale est donc $9^{\circ},30' + 24' = 9^{\circ},54'$. Comme source de lumière, on se sert pour les observations d'une lampe construite par LAURENT (ou mieux du modèle indiqué par LANDOLT), qui est livrée avec l'appareil et dans laquelle est produite la lumière jaune du sodium par volatilisation de chlorure de

sodium (en prenant de préférence du sel de mer, qui ne décrépité pas).

1. *Mesure et remplissage des tubes pour l'observation.* — Suivant que le liquide à essayer est plus ou moins transparent, on choisit des tubes plus ou moins longs. La mesure des tubes ouverts aux deux bouts est faite à un dixième de millimètre près, à l'aide d'un calibre

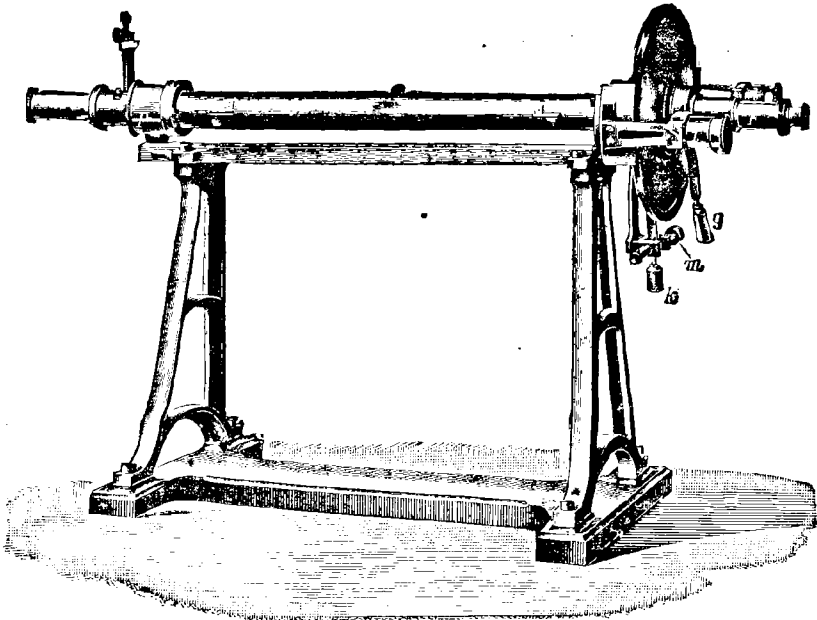


Fig. 104. — Polarimètre de Lippich-Landolt ; vue d'ensemble.

coulant. Avant le remplissage, l'une des extrémités du tube est fermée au moyen d'une plaque de verre parfaitement propre et de la virole que l'on visse par-dessus ; on verse ensuite le liquide à essayer en évitant la formation de bulles d'air et s'arrangeant de façon qu'au-dessus de l'extrémité libre du tube il se produise une petite coupe. L'ouverture est couverte avec une deuxième plaque de verre glissée par-dessus — la plaque de fermeture doit être poussée bien horizontalement sur l'ouverture, parce que sans cela il se forme toujours une bulle d'air à l'extrémité ouverte du tube — et elle est fermée au moyen d'une virole vissée par-dessus.

2. *Détermination de la position du zéro.* — Si l'on regarde à tra-

vers l'appareil dirigé vers la source lumineuse, mais non encore mis au point, on voit en général un petit disque rond, dont une moitié offre le jaune de la flamme du sodium et dont l'autre présente une coloration beaucoup plus foncée. Dans l'appareil de LIEBICH, un tiers du champ visuel est clair ou sombre. En tournant le bouton K, on arrive à une position de l'appareil dans laquelle toutes les parties du disque sont uniformément éclairées, mais par une rotation de quelques minutes seulement dans une direction ou dans l'autre, l'une ou l'autre des parties prend une coloration plus foncée. Lorsqu'on a trouvé cette position, on place un tube rempli de l'huile à essayer et à l'aide du levier H muni d'une vis d'arrêt et jouant sur un cercle gradué, on place le polariseur de façon à ce qu'on le voie de nouveau uniformément éclairé ; dans cette position, le changement subit dans la clarté du champ visuel peut être observé avec une netteté particulière. Il arrive fréquemment, notamment quand on commence à se servir de l'appareil, que la position du zéro de ce dernier est confondue avec un phénomène qui se produit lorsqu'on a tourné le cercle trop loin et alors il est sorti de la région sensible ; il y a alors également une certaine clarté uniforme, mais plus grande, dans toutes les parties et qui, avec une rotation de 10—15 degrés et plus encore, est à peine modifiée ; il faut donc, notamment, après que l'on a mis en place le tube rempli du liquide à examiner, faire aussi bien attention que le passage subit du clair au sombre dans le champ visuel peut toujours être produit. Sans placer le tube à liquide, on fait un certain nombre de lectures, dont la moyenne donne la position du zéro de l'appareil.

3. *Détermination de l'angle de déviation α .* — Le tube rempli de l'huile à essayer est mis en place après la détermination du zéro. Si maintenant une moitié du champ visuel paraît plus sombre que l'autre, on détermine la position de l'analyseur dans laquelle les deux champs sont de nouveau uniformément éclairés, la ligne les séparant ayant en même temps disparu. Un certain nombre de mises au point donnent ici également la valeur moyenne. La grandeur de l'angle de rotation se déduit de la différence des valeurs moyennes trouvées avec et sans le tube à liquide. Par une expérience préliminaire avec une substance dont on connaît la direction de la rota-

tion, on détermine quelle direction de rotation est la positive (+) et quelle est la négative (-). Ordinairement, on indique une rotation dans la direction des aiguilles d'une montre comme rotation à droite.

4. *Détermination de l'angle de déviation avec les huiles de couleur foncée.* — Des huiles offrant une coloration si foncée qu'en couche épaisse elles ne soient pas traversées par la lumière peu intense du sodium, on peut déterminer l'angle de déviation en les dissolvant dans des proportions convenables dans une huile minérale indifférente, parfaitement limpide, ou dans un dissolvant indifférent, comme la benzine de pétrole, la benzine, etc., et déterminant l'angle de déviation du liquide ainsi préparé. Relativement au calcul de l'angle de déviation avec la valeur ainsi trouvée, voy. 6.

5. *Quelques règles générales.* — Afin d'éviter un chauffage trop intense de l'extrémité antérieure de l'appareil, il faut placer la lampe servant à l'éclairage, à 10 centimètres au moins de cette extrémité. Il est convenable de faire les observations dans une chambre sombre, en se plaçant loin de la fenêtre. On doit suspendre à côté de l'appareil un thermomètre pour l'observation de la température. Les tubes remplis de l'huile à essayer doivent être placés dans le voisinage immédiat de l'appareil, en vue de l'égalisation de la température.

6. *Calcul de la rotation spécifique $[\alpha]_D$.* — Ce calcul est effectué d'après les deux formules suivantes ¹ :

$$(I) \quad [\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d}$$

$$(II) \quad [\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}$$

dans lesquelles :

$[\alpha]_D$ = la rotation spécifique ;

α = l'angle de rotation lu ;

l = la longueur en *décimètres* de la couche de liquide traversée par la lumière ;

d = le poids spécifique ;

p = la teneur centésimale en la substance examinée.

¹ LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen*, etc., p. 68, et suiv.

La formule I est employée pour les huiles à l'état primitif, la formule II, lorsqu'on se sert d'un dissolvant (voy. 4). La température à laquelle a lieu l'expérience doit être indiquée. L'influence de la concentration de pareilles huiles diluées sur le pouvoir rotatoire n'a pas encore été déterminée; il semble qu'elle doit être extrêmement faible et qu'elle peut être négligée.

b. Coefficient de réfraction. — Il est déterminé lors de l'essai des huiles minérales de graissage principalement pour reconnaître la présence d'huiles de résine dans les huiles minérales. On se sert pour cette détermination du réfractomètre simple de ABBE (chap. III).

Voici les coefficients de réfraction à 18° de quelques huiles : Huiles de résine à point d'ébullition élevé 1,530—1,530, huiles minérales de graissage 1,490—1,500, huiles d'olives 1,469—1,470, huiles de navette 1,472—1,474, huiles de pieds 1,467—1,470.

ESSAIS CHIMIQUES

XI. Teneur en acide et alcali libre

Dans les huiles minérales raffinées, de couleur claire, on ne trouve pas généralement d'acide libre ou tout au plus des traces (jusqu'à 0,03 p. 100 calculé en SO^3). Dans les huiles foncées, la teneur en acide s'élève jusqu'à 0,30 p. 100, mais elle peut aller exceptionnellement jusqu'à 0,50 p. 100, lorsque les huiles résiduelles provenant du raffinage sont traitées en même temps. Mais, en général, la teneur en acide des huiles foncées ne s'élève pas à plus de 0,15 p. 100 calculés en SO^3 . Comme pour les huiles minérales de graissage, l'acide qu'elles peuvent renfermer doit provenir de corps résineux ou d'acides naphtés-carboniques, dont le poids moléculaire est variable; on choisit comme unité l'anhydride sulfurique ou l'indice d'acide. Jusqu'à présent, l'unité SO^3 est la plus usitée pour les huiles de graissage. Les décisions récentes de l'Union allemande prescrivent comme unité l'*indice d'acide*.

L'acide sulfurique libre ou l'alcali libre provenant du raffinage ne se rencontrent que tout à fait exceptionnellement dans les huiles de graissage; ils sont reconnus qualitativement par agitation avec de

l'eau chaude et dosés par les procédés ordinaires. Les déterminations quantitatives, reposant sur le simple titrage des solutions éthéro-alcooliques des huiles ou des extraits alcooliques des acides, sont effectuées d'après *a* ou *b* suivant que la solution de l'huile permet ou non d'observer le changement de couleur de l'indicateur.

a. Pratique de l'essai avec les huiles de couleur claire. — Par l'entonnoir à séparation B (fig. 105), contenant 10 centimètres cubes, jusqu'à la marque *a* et fixé dans le bouchon A percé de deux trous, on introduit dans le ballon d'ERLENMEYER C (d'environ 200 centimètres cubes de capacité) 10 centimètres cubes d'huile, et avec un mélange de 4 parties d'éther et 1 partie d'alcool contenant de la phénolphtaléine et neutralisé immédiatement avant l'expérience, on fait tomber le reste de l'huile dans le ballon jusqu'à ce que celui-ci soit rempli jusqu'en *c* avec la solution éthéro-alcoolique d'huile. On ajoute ensuite avec une burette de la solution alcoolique normale décime de soude, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration rouge persistante.

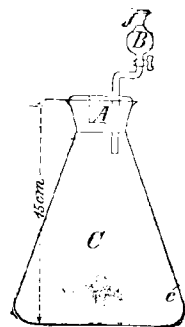


Fig. 105. — Appareil pour la détermination de l'acide des huiles.

La burette est graduée de façon que la teneur centésimale en acide libre, calculée sous forme d'anhydride sulfurique ou en indice d'acide, puisse être lue immédiatement. La graduation repose sur le calcul suivant :

Si la quantité de lessive de soude nécessaire pour la neutralisation des 10 centimètres cubes d'huile employés s'élève à 20 centimètres cubes, la teneur en acide de l'huile étant égale à 1,3 p. 100

$$\text{(calculée en SO}_3\text{), on a } \frac{10 \times x \times 0,004}{0,915} = 1,$$

en admettant que 0,004 soit la quantité d'anhydride sulfurique correspondant à 1 centimètre cube de lessive de soude et que 0,915 soit le poids spécifique moyen des huiles. D'après cela, $x = 22,9$ centimètres cubes. L'espace de la burette correspondant à la teneur en acide de 1 p. 100 doit avoir cette capacité ; la burette est divisée en dixièmes et centièmes 1 p. 100 SO₃, de façon que l'on puisse évaluer 1/1000 p. 100.

Les huiles renfermant moins de 0,01 p. 100 d'acide sont qualifiées exemptes d'acide.

Pour convertir l'unité *indice d'acide* usitée dans l'analyse des matières grasses en la graduation de la burette, on compte l'espace pour l'indice d'acide 14 égal à 22,9; l'indice d'acide 1 est par conséquent égal à $\frac{22,9}{14} = 1,64$ centimètre cube.

b. Pratique de l'essai avec des huiles de couleur foncée. — Dans une éprouvette graduée, munie d'un bouchon de verre, on agite avec soin (en chauffant si les huiles sont épaisses) 20 centimètres cubes d'huile avec 40 centimètres cubes d'alcool absolu neutralisé. Le lendemain, après que la séparation des liquides s'est produite, on décante 20 centimètres cubes d'alcool et on les titre avec une lessive de soude décinormale, en se servant de la burette décrite précédemment. Si la teneur en acide trouvée dépasse 0,03 p. 100, il faut, après avoir décanté l'alcool resté dans l'éprouvette, agiter encore plusieurs fois avec 40 centimètres cubes d'alcool et titrer de nouveau. La somme des teneurs en acide trouvée correspond à la quantité contenue dans les 20 centimètres cubes de l'huile essayée.

On peut aussi, lorsqu'il est toléré comme limite d'erreur $\pm 0,01$ p. 100, au lieu de pratiquer plusieurs agitations, effectuer pour les agitations 2 et 3 les corrections suivantes, déterminées empiriquement pour les valeurs de la teneur en acide trouvées dans le produit de la première agitation.

Première agitation SO ₃ p. 100						
0,015—0,025 jusqu'à 0,033, jusqu'à 0,069, jusqu'à 0,089, jusqu'à 0,099, jusqu'à 0,115						
jusqu'à 0,145						
à ajouter pour les 2 ^{me} et 3 ^{me} agitations						
0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,070	0,035

Le calcul pour le cas présent est également le même que précédemment, parce que les centimètres cubes de lessive de soude consommés n'ont également été employés que pour le titrage de 10 centimètres cubes d'huile, c'est-à-dire de la moitié de la totalité de l'huile employée.

Lors des titrages directs d'extraits éthéro-alcooliques foncés de brai, le bleu alcalin **6, b** de MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, proposé pour

la première fois comme indicateur pour l'analyse des matières grasses par DR NEGRI et C. FARRIS, a été aussi trouvé tout à fait convenable. On pourra donc également essayer d'employer cet indicateur, bleu en solution acide, rouge solution alcaline, pour le titrage direct de l'acide libre dans des huiles minérales foncées. On peut par conséquent dans ce cas avoir recours au procédé de titrage plus simple décrit en *a*.

c. Recherche qualitative de l'acide libre. — Pour cet essai — qui ne peut concerner que l'acide sulfurique — on agite fortement à chaud, dans un ballon, environ 100 centimètres cubes d'huile avec son volume ou le double de son volume d'eau distillée, jusqu'à ce que l'huile se soit disséminée dans l'eau sous forme de fines particules. On laisse ensuite reposer les liquides ; après séparation de ces derniers, on prélève avec une pipette 20-30 centimètres cubes d'eau, on filtre celle-ci sur un filtre ordinaire et après clarification complète, on essaie avec quelques gouttes d'orange de méthyle (dissolution de 0,3 gramme d'orange de méthyle dans 1 litre d'eau). En présence d'un acide minéral, il se produit une coloration rouge. L'alcali libre serait recherché d'une façon analogue au moyen de la phénolphthaléine. (Une autre partie aliquote de l'extrait aqueux, 50-100 centimètres cubes, peut être employée pour la détermination des substances solides, solubles dans l'eau, comme la gélatine, le savon, le sel, etc. (voy. XXII).

Les huiles minérales, auxquelles, afin de les épaissir, on a ajouté des savons de potasse, donnent lorsqu'on les agite avec de l'eau des émulsions laiteuses persistantes ; celles-ci, par suite de la décomposition des savons en sel acide et alcali libre, donnent la réaction alcaline avec la phénolphthaléine, ce qu'il ne faut pas oublier lors de l'essai pour alcali libre.

d. Détermination de l'acide dans les huiles colorées artificiellement. — 1. *Dans les huiles minérales.* Les huiles minérales claires, par exemple, les huiles pour machines à glace, sont quelquefois colorées en rouge au moyen de matières colorantes artificielles. Dans ces huiles, la coloration artificielle masque le virage de la phénolphthaléine lors du titrage et la teneur en acide organique ne peut

pas le plus souvent être déterminée directement de la façon ordinaire par titrage de la solution éthéro-alcoolique de l'huile ou de l'extrait alcoolique. Il est alors préférable d'avoir recours à d'autres modifications, par exemple, à celles que nous allons décrire et parmi lesquelles α , β et γ ne sont applicables que lorsque l'huile ne contient pas de savon.

α . Si la matière colorante est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, on épuise en agitant avec de l'acide chlorhydrique étendu une solution de l'huile dans l'éther de pétrole, on élimine l'acide minéral par lavage avec de l'eau et l'on titre comme à l'ordinaire la solution de l'huile exempte de matière colorante.

Si les matières colorantes sont difficilement solubles dans les acides, on procède de la manière suivante, d'après MARCUSSON :

β . L'huile est traitée, en chauffant, si c'est nécessaire, par l'étain et l'acide chlorhydrique ; la matière colorante est alors réduite en la leucobase ou en produits de dédoublement incolores. L'huile qui maintenant n'est plus colorée est reprise par l'éther de pétrole et titrée comme à l'ordinaire, après élimination par lavages de l'acide minéral.

γ . Une solution de l'huile dans l'éther de pétrole est agitée fortement avec une quantité mesurée de soude alcoolique décinormale (alcool 50 p. 100). Elle est ensuite titrée, en présence de phénolphthaléine, sans séparation préalable de la couche de lessive, avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la couche de soude alcoolique soit décolorée. Avec la quantité d'acide chlorhydrique consommé on peut calculer la quantité de lessive de soude nécessaire pour combiner l'acide contenu dans l'huile.

Dans les deux cas, il est convenable, si l'on suppose qu'il n'existe que de petites quantités d'acide, d'employer environ 50—100 centimètres cubes d'huile, afin de diminuer autant que possible les erreurs dues à l'action de l'acide carbonique et à l'oxygène atmosphérique.

δ . S'il y a des matières colorantes se dissolvant difficilement dans l'alcool, on arrive quelquefois au but, en agitant une ou plusieurs fois l'huile à chaud avec de l'alcool, dans lequel les acides se dissolvent, en titrant l'extrait alcoolique non coloré ou seulement très peu.

Avec les huiles colorées contenant du savon, celui-ci, si l'on emploie les procédés α , β ou γ , doit d'abord être séparé, ce à quoi on arrive dans beaucoup de cas par traitement au moyen de la benzine ou de l'acétone anhydre ; autrement l'essai doit être effectué d'après l'un des procédés γ et δ .

Dans tous les cas signalés, l'acide minéral doit être recherché ou titré à la manière ordinaire, en mélangeant l'extrait aqueux avec de l'orange de méthyle, parce que les matières colorantes dont il s'agit ici sont insolubles dans l'eau.

2. *Dans des mélanges d'huiles minérales et d'huiles grasses.* — L'essai est effectué comme pour les huiles minérales. Cependant, le procédé β n'est pas applicable, parce que sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, un acide gras peut être rendu libre par décomposition d'une matière grasse neutre.

Les graisses solides peuvent quelquefois être dépouillées de la matière colorante par un des dissolvants connus des matières grasses.

Dans une graisse pour cuir, colorée en bleu noir foncé, composée de différentes cires, d'essence de térébenthine et d'une matière colorante dérivée de la nigrosine, l'acide libre a été déterminé de la manière suivante :

On a fait bouillir 5 grammes de graisse, et la solution fut filtrée après refroidissement (la matière colorante était notablement soluble à chaud) ; le résidu fut encore traité plusieurs fois de la même manière. La majeure partie de la matière colorante resta ainsi indissoute ; de la solution encore très faiblement colorée, la matière colorante fut complètement extraite par plusieurs agitations avec de l'acide chlorhydrique étendu ; l'acide chlorhydrique fut ensuite éliminé par lavage et la solution de benzine titrée.

XII. Teneur en résine

a. **Les résines naturelles des huiles minérales de graissage.** — Des substances résinoïdes se rencontrent aussi dans les huiles minérales en quantités assez grandes ; les unes sont solubles dans l'alcool (à 70 p. 100) et les autres ne s'y dissolvent pas. Ces dernières

sont des substances noires analogues aux asphaltes et aux brais qui existent dans toutes les huiles foncées contenant des résidus.

La teneur en résines naturelles solubles dans l'alcool ne s'élève pas généralement dans les huiles minérales claires à plus de 0,6 p. 100, dans les huiles foncées elle ne dépasse pas 1 p. 100 et dans les huiles mal raffinées, il peut s'en trouver jusqu'à 3,5 p. 100.

Comme les résines analogues aux asphaltes et aux brais, les résines solubles dans l'alcool à 70 p. 100 se dissolvent toutes facilement dans le benzène. Les solutions dans le benzène laissent après l'évaporation de ce dernier, comme les solutions correspondantes des autres résines, des résidus plus ou moins durs, analogues à des laques. Ces derniers, contrairement à ce qui a lieu pour les asphaltes et les brais noir foncé, sont généralement encore jaune brun et transparents en couche épaisse de 2 millimètres.

Dans l'éther de pétrole sont les résines claires de solubilité différente, dont les unes s'y dissolvent complètement, les autres étant plus ou moins incomplètement solubles dans l'éther de pétrole et formant souvent, lorsqu'on les agite avec le dissolvant, des précipités floconneux blanc jaunâtre ou jaune brun. Les résines solubles dans l'alcool à 70 p. 100 se dissolvent complètement dans l'éther alcoolisé (4 : 3 et 3 : 4). La réaction caractéristique de la colophane de MORAWSKI, la coloration violette de la solution dans 1 centimètre cube d'anhydride acétique par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique à 1,530 de densité, n'est pas donnée par ces résines, avec lesquelles il se produit généralement une coloration variant du brun jaunâtre au brun foncé sale. Malgré cela, plusieurs des résines en question se rapprochent de la colophane, abstraction faite de leurs propriétés physiques et de leur aptitude à former des savons mousseux ; d'autres résines d'huiles minérales offrent une neutralité complète.

b. Additions de résines. — Parmi les résines connues, comme la colophane, la résine de Dammar, le copal, le succin, etc., sur les propriétés desquelles les monographies de SCHMIDT et ERBAN ¹ et de K. DIETERICH ², donnent d'intéressantes indications, il n'y a lieu de

¹ *Monatshefte für Chemie*, 1886.

² *Analyse der Harze*, etc., 1900.

s'occuper que de la colophane, car d'après les renseignements recueillis jusqu'à ce jour, il n'y a que cette résine qui ait été ajoutée aux huiles minérales de graissage.

1. *Recherche qualitative.* — La présence de la colophane dans les huiles minérales de graissage est décelée par un accroissement de la teneur en acide. Un indice d'acide de 14, correspondant à 1 p. 100 de SO_3 , correspond à 1 p. 100 de colophane, qui se compose principalement d'acide abiétique (résine américaine) ou d'acide pimarique isomère (résine française) et qui, suivant la teneur en éléments secondaires présente l'indice d'acide de 146—170, l'indice d'iode 100—125 et l'indice de saponification 167 - 194.

Pour séparer la résine, on agite à chaud dans un tube à essais 8—10 centimètres cubes d'huile avec un égal volume d'alcool à 70 p. 100. Après refroidissement, on filtre pour séparer la couche alcoolique et l'évaporer. En présence de colophane, le résidu a une consistance résineuse, mais non huileuse, il donne la coloration violette de la réaction MORAWSKI mentionnée plus haut et il réagit avec la soude alcoolique en donnant des savons résineux.

2. *Détermination quantitative.* — En l'absence d'huile grasse et d'acides gras, on effectue cette détermination en traitant l'huile par une lessive alcaline et pesant l'acide résinique séparé de l'extrait alcalin. Dans le cas de la présence simultanée de colophane, d'acides gras et d'huile grasse dans les huiles minérales, la colophane, avec les acides gras de l'huile grasse doivent être isolés de la solution savonneuse du mélange préparé avec la potasse alcoolique et séparés des acides gras de la graisse saponifiable par éthérification suivant TWITCHELL, et par transformation en les sels d'argent d'après GLADDING.

La quantité de l'échantillon à peser est choisie de telle sorte que le poids des acides résineux et des acides gras à séparer ultérieurement s'élève à 5 grammes environ. L'échantillon est saponifié avec addition de benzine exempte de thiophène. De la solution savonneuse, les substances non saponifiables sont extraites par l'éther de pétrole, d'après SPRITZ et HÖNIG.

La solution alcaline des savons résineux et gras qui reste est éva-

porée ; le résidu est repris par l'eau et décomposé par l'acide chlorhydrique. Les acides gras séparés sont extraits par l'éther ; on neutralise la solution acide, on évapore à 25 centimètres cubes environ, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique étendu et on épuise par l'éther. Des extraits étherés réunis, on sépare le dissolvant par distillation.

α. Éthérification. — On dissout dans 50 centimètres cubes d'alcool les acides gras qui restent et on les éthérifie en faisant passer un courant modéré de gaz chlorhydrique sec à une température ne dépassant pas + 10° et continuant jusqu'à saturation. Dans ce traitement, les acides résineux restent non éthérifiés. L'éthérification achevée, on laisse reposer le ballon pendant une demi-heure à la température de l'appartement, on fait tomber son contenu avec cinq fois son poids d'eau dans un grand ballon d'ERLENMEYER et l'on fait bouillir pendant un quart d'heure au réfrigérant à reflux.

β. Élimination de l'acide chlorhydrique. — Dans un entonnoir à séparation, on agite le liquide refroidi d'abord avec 100 centimètres cubes d'éther éthylique ¹, et ensuite plusieurs autres fois en employant à chaque fois 50 centimètres cubes d'éther, en continuant jusqu'à ce qu'il ne soit plus extrait d'éléments colorants, on évapore le liquide aqueux à environ 50 centimètres cubes. Après l'avoir neutralisé avec un alcali, on acidifie et on agite plusieurs fois avec de l'éther, en employant à chaque fois 25 centimètres cubes, jusqu'à ce que la couche étherée soit devenue incolore, et cela afin d'extraire encore les éléments plus facilement solubles de la colophane.

γ. Élimination des acides résineux. — Les extraits étherés réunis sont agités avec 50 centimètres cubes de lessive de potasse (potasse 10 grammes, alcool 10 grammes, eau 100 centimètres cubes). On décante avec la lessive de potasse la couche intermédiaire brune, soluble dans l'eau qui se trouve entre l'éther et la lessive de potasse. Elle renferme en grande quantité des savons résineux, qui sont dif-

¹ Les oxyacides foncés se séparant dans l'éther sont, après expulsion de ce dernier, dissous dans un peu d'alcool et la solution produite est ajoutée à la solution étherée.

facilement solubles dans la lessive. La couche éthérée est ensuite bien lavée, d'abord avec de l'eau ¹, parce que les savons résineux sont pour ainsi dire insolubles dans celle-ci, puis encore deux fois avec 10 centimètres cubes de lessive de potasse, et finalement elle est de nouveau agitée avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci reste incolore. Les extraits alcalino-aqueux réunis sont agités avec 50 centimètres cubes d'éther, en vue de l'élimination des particules d'esters adhérent mécaniquement. On agite encore une fois la couche d'éther séparée avec 5 centimètres cubes de lessive et on réunit cette dernière aux autres extraits alcalins.

2. **Décomposition des savons résineux.** — On acidifie les extraits alcalins réunis et on agite avec de l'éther jusqu'à épuisement, en employant à chaque fois 50 centimètres cubes du dissolvant. On neutralise la solution acide, on réduit autant que possible par évaporation, on acidifie et on reprend de nouveau par l'éther. On réunit tous les extraits éthérés, on lave avec 20 centimètres cubes d'eau et ensuite on élimine le dissolvant par lixiviation. Les acides résineux, ainsi obtenus et contenant encore quelques unités p. 100 d'acides gras non éthérifiés, sont pesés (poids *a*), après évaporation des restes d'éther par chauffage au bain-marie, dans une capsule de verre tarée, avec addition, si c'est nécessaire, d'un peu d'alcool absolu, en vue de l'élimination de l'eau ².

3. **Élimination des acides gras non encore éthérifiés suivant Glad-ding.** — Pour le traitement ultérieur, on dissout dans 20 centimètres cubes d'alcool à 95 p. 100, dans une éprouvette graduée avec bouchon de verre rodé, environ 0,4—0,6 grammes des acides ainsi obtenus (poids *b*). Si l'on a obtenu moins d'acides, les proportions du mélange éthéro-alcoolique indiquées plus loin sont changées proportionnellement. Avec des quantités plus grandes des acides, on dissout tout le produit obtenu dans une quantité d'alcool à 95 p. 100 telle que les 20 centimètres cubes de la dissolution, qui sont ensuite

¹ Le lavage doit, dans quelques cas, par exemple, en présence d'acides des huiles de poisson et de beaucoup de colophane, être répété assez souvent, jusqu'à ce que l'eau soit incolore.

² Pour éviter le débordement de la solution éthérée de résine, le mieux est de placer la capsule de verre pesée dans une seconde capsule cylindrique.

prélevées à l'aide d'une pipette pour l'essai ultérieur, contiennent environ 0,5 grammes d'acide.

La solution préparée comme il vient d'être dit est mélangée, dans une éprouvette graduée de 100 centimètres cubes, avec une goutte de phénolphthaléine (avec les solutions très foncées on prend deux ou trois gouttes de bleu alcalin *b*) et ensuite additionnée, le liquide étant soumis à une vive agitation, de juste autant de gouttes d'une solution aqueuse concentrée de soude (NaOH 1 partie, H₂O 2 parties) qu'il en faut pour donner à la liqueur une réaction alcaline. On chauffe pendant quelques instants au bain-marie, l'éprouvette étant imparfaitement bouchée. On laisse ensuite refroidir, on porte à 100 centimètres cubes avec de l'éther, on agite, on ajoute 1 gramme d'azotate d'argent pulvérisé et desséché et on agite pendant 15-20 minutes, afin de transformer les acides en sels d'argent. Lorsque le précipité, consistant en sels d'argent à acides gras, s'est bien déposé (on laisse reposer jusqu'au lendemain si c'est nécessaire), on prélève avec une pipette environ 70 centimètres cubes du liquide que l'on fait couler dans une seconde éprouvette de 100 centimètres cubes, en se servant, si c'est nécessaire, d'un filtre à plis. On agite bien cette partie avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu (1 partie d'acide chlorhydrique concentré et 2 parties d'eau), on décante la couche d'éther et on agite le liquide aqueux encore deux fois avec de l'éther, en employant à chaque fois 50 centimètres cubes de ce dernier.

Les extraits éthérés réunis sont agités avec environ 20 centimètres cubes d'eau, afin d'éliminer l'acide chlorhydrique, ils sont ensuite séparés de l'eau, puis filtrés dans un petit ballon et dépouillés de la majeure partie de l'éther par distillation. A l'aide de la fiole à jet, on fait passer le résidu, 10 centimètres cubes environ, dans une petite capsule tarée et on l'évapore, enfin, par un court chauffage à 110-115°, jusqu'à ce qu'il soit devenu fluide et clair, on le dépouille de l'humidité et du dissolvant adhérent.

On calcule le poids *c* du résidu pour la quantité totale d'acide *b* employée pour le procédé GLADDING, c'est-à-dire qu'en employant 70 centimètres cubes de solution éthéro-alcoolique pour l'expérience précédente, il y aurait dans 100 centimètres cubes :

$$d = \frac{e \times 100}{70} = \text{grammes d'acides résineux.}$$

La valeur d ainsi trouvée donne la teneur en acides résineux, des quantités d'acides obtenues d'après TWITCHELL, ainsi que du poids de l'échantillon employé primitivement et cela soit immédiatement, soit par un calcul simple.

De d on déduit comme il suit la teneur p. 100 e en acides résineux de la substance primitivement employée :

$$e = \frac{d \ 100}{a}.$$

De la quantité d'acide résineux obtenue e , qui toujours contient encore de petites quantités d'acide gras, il faut retrancher 0,4 p. 100 comme correction moyenne.

ζ Parties non saponifiables de la colophane. — On tient compte de la portion non saponifiable de la colophane lorsque comme plus haut la quantité de résine déterminée est inférieure à 20 p. 100, en appliquant la correction + 8 p. 100, rapportée aux quantités de résine trouvées.

Si, par conséquent, d'après ce qui précède, on a trouvé $e - 0,4$ p. 100 d'acide résineux, la teneur moyenne f en résine se calcule d'après l'équation suivante :

$$f = \frac{100 (e - 0,4)}{92}.$$

En présence de plus de 20 p. 100 de résine, il convient de déterminer directement les substances insaponifiables ; pour cela, on saponifie avec 25 centimètres cubes de soude alcoolique normale la solution étherée des esters obtenus d'après la page 207 et après en avoir éliminé complètement les acides résineux. La solution des savons est mélangée avec 150 centimètres cubes d'eau et épuisée deux fois par l'éther en employant à chaque fois 150 centimètres cubes de ce dernier. On distille la majeure partie de l'éther et on laisse le reste s'évaporer à la température de l'appartement (à une plus haute température des substances volatiles sont entraînées). Le résidu huileux ainsi obtenu ne contient plus que de petites quantités de savons acides. Ceux-ci sont éliminés par traitement avec un peu de potasse alcoolique, évaporation lente de l'alcool et reprise par l'éther de pétrole. Le poids du résidu insaponifiable ainsi purifié est calculé

pour 100 parties de la quantité de substance employée et ajouté à la quantité trouvée des savons résineux $e = 0,4$.

XIII. Pouvoir de résinification et absorption de l'oxygène en couche mince.

a. Pouvoir de résinification. — Les huiles de graissage *distillées*, aussi bien les produits clairs que les produits foncés, mais encore transparents, ne présentent aucun phénomène de résinification ni à la température de l'appartement, ni à des degrés de température plus élevés (50 à 100°), même après une conservation de plusieurs mois. En couches minces, il se produit au contraire lorsqu'on chauffe une forte vaporisation; ainsi, par exemple, les huiles pour machines se volatilisent presque toutes en ne laissant que des traces, dès qu'on les chauffe en couche mince à 100°, durant 25 heures. Les huiles foncées, qui renferment de grandes quantités de résidus, n'offrent, après avoir été abandonnées pendant longtemps à elles-mêmes à la température de l'appartement, qu'une très faible résinification, mais à de plus hauts degrés de température (50-100°), elles s'épaississent notablement; les huiles riches en brai subissent même une résinification complète, les hydrocarbures liquides qu'elles contiennent se volatilisant en majeure partie, le reste s'oxydant, et les substances analogues aux asphaltes et au brai, devenant alors relativement plus abondantes dans le résidu. Des huiles pour wagons foncées, par exemple, étendues en couche mince, sont à 100° déjà devenues visqueuses ou sèches au bout de 35 heures. A 50°, c'est-à-dire à une température correspondant aux conditions de la pratique, ces mêmes huiles pour wagons, étendues en couches minces (une goutte d'huile sur une plaque de verre de 5 × 10 centimètres), ne sont devenues dans le même temps qu'un peu plus épaisses, mais non visqueuses, tandis que les huiles de navette sont presque complètement sèches au bout de ce temps. Le pouvoir de résinification est aussi plus faible pour les huiles foncées, si une grande partie des substances analogues aux asphaltes et au brai a été éliminée de l'huile par traitement avec la benzine ou l'alcool éthéré. C'est pour cela que le dosage de ces substances offre de l'importance (voy. XXIV).

Pour effectuer l'essai de résinification, qui toutefois n'est pas généralement indispensable, on étend une goutte d'huile sur une plaque de verre (5 × 10 centimètres), on chauffe pendant le temps dont on dispose les huiles minérales pour machines jusqu'à 50° environ, les huiles pour cylindres à vapeur jusqu'à environ 100° et l'on observe de temps en temps, une fois par jour environ, après le refroidissement, la consistance de la couche d'huile.

Étendus en couches épaisses (0,2—0,25 grammes d'huile sur une plaque de 75 centimètres carrés), les produits de distillation des huiles de graissage légers, incolores, par conséquent complètement exempts de résine, ne présentent pas même à 100° des traces de résinification, tandis que des produits de distillation colorés, à point d'ébullition élevé et contenant 1—3 p. 100 de résine, chauffés à 100° pendant 9—15 mois, se résinifient en se volatilisant partiellement. Les huiles foncées contenant des résidus, soumises à l'épreuve de résinification dont il vient d'être question, donnent au bout d'un petit nombre de mois seulement des résidus très visqueux et même solides et après un chauffage de 15 mois des résidus solides, résineux et analogues au brai.

[On peut aussi se rendre compte de la tendance qu'ont certaines huiles à poisser et à sécher au moyen d'un appareil consistant en une caisse capitonnée de feutre, en forme de pupitre, dont le couvercle est formé d'une glace parfaitement polie et inclinée de façon à ce qu'une goutte de l'huile essayée, prélevée à l'aide d'une pipette versée à la partie supérieure de la glace, se répande sur la longueur de celle-ci en une couche très mince. On introduit dans la caisse un vase plein d'eau bouillante, dont la paroi supérieure est parallèle à la glace et suffisamment rapprochée de celle-ci pour en maintenir la température à 50° environ pour les huiles fluides. Cette température doit être le plus élevée possible pour l'essai des huiles très visqueuses ou des huiles pour cylindres. On observe au bout d'un temps plus ou moins long l'état de siccité de l'huile, ainsi que le résidu qu'elle laisse sur la glace. (Le cadre entourant la glace est gradué sur un de ces longs côtés, de manière à permettre de mesurer aussi, si on le désire, la longueur parcourue par l'huile dans un temps donné. L'appareil permet de faire

en même temps plusieurs essais comparatifs de diverses huiles ¹.]

Les résines qui restent lors du chauffage des huiles minérales ne sont pas solubles dans la benzine de pétrole ou elles ne le sont qu'incomplètement ; elles se dissolvent au contraire presque complètement dans le benzène.

b. L'absorption de l'oxygène par les huiles au contact de l'air ou de l'oxygène pur consiste en une dissolution partie chimique, partie simple et elle est déterminée de la manière suivante :

1. *Absorption chimique d'oxygène, l'huile offrant une grande surface.* — Sur 1—1,5 gramme de morceaux de pierre ponce calcinée, gros comme des pois, placés au fond d'un tube long de 30—40 centimètres et de 20—30 millimètres de diamètre, on fait goutter lentement 0,3—0,5 gramme de l'huile contenue dans un petit vase en verre taré. Après la pesée de l'huile, l'extrémité ouverte du tube, déjà préalablement un peu étirée, est fermée rapidement par fusion à la flamme du chalumeau, en évitant autant que possible de chauffer les autres parties du tube. (Si l'on veut faire agir l'oxygène pur, on introduit ce gaz dans le tube de la façon ordinaire à l'aide d'un petit tube à gaz.) On place ensuite le tube dans un bain-marie à la température convenable, en l'y laissant plusieurs heures, après quoi, en ouvrant la pointe du tube sous l'eau (ou mieux sous le mercure), on détermine la quantité d'oxygène absorbé à une température voisine de 20°. Les volumes trouvés sont réduits à la pression barométrique normale de 760 millimètres.

La température à choisir pour faire agir l'oxygène et la durée de l'expérience dépendent de la nature des huiles à essayer. Il semble convenable, pour la comparaison d'huiles différentes, de chauffer pendant trois heures dans un bain-marie bouillant, et l'on peut employer dans ce but une simple caisse en tôle de section horizontale rectangulaire.

L'absorption chimique de l'oxygène par les huiles minérales est très faible. Deux échantillons de pétrole de sûreté (point d'inflammabilité 109° ou 128° au Pensky) ont absorbé, à 20°, 0 centimètre

¹ R. EHRSAM, *La connaissance des matières lubrifiantes minérales et organiques*, p. 264.

cube d'oxygène; une huile à paraffine limpide comme de l'eau (point d'inflammabilité 158°, viscosité 5,9) en a absorbé 2,4 centimètres cubes par gramme.

Mais, pour le pétrole, l'absorption d'oxygène faible quant à la quantité peut altérer considérablement la qualité de cette huile pendant sa conservation, surtout si elle est exposée à l'action directe de la lumière solaire (voy. p. 41).

Dans les conditions d'expérience décrites plus haut, l'absorption de l'oxygène par les huiles grasses et les cires liquides est considérable. A 20°, il est absorbé par gramme d'huile de spermaceti : 14—25 centimètres cubes d'oxygène, d'huile d'olives : 33—34 centimètres cubes, d'huile de navette brute : 45—50 centimètres cubes, d'huile de coton : 69 centimètres cubes.

Le pouvoir dissolvant des huiles minérales pour l'oxygène de l'air est très faible.

2. *Oxygène libre dans les huiles.* — Dans les huiles qui sont employées pour le graissage des machines à comprimer l'air, il est

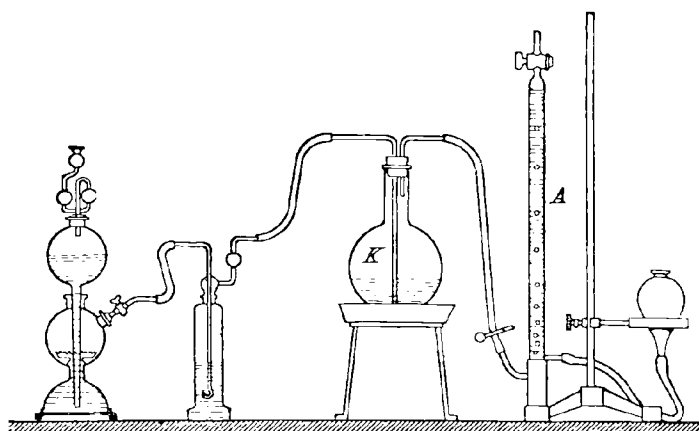


Fig. 106. — Appareil pour le dosage de l'oxygène libre dans les huiles.

quelquefois nécessaire de déterminer la teneur en oxygène libre, parce que dans quelques conditions de livraison on exige que les huiles pour compresseurs, qui doivent en outre être exemptes d'acide et de résine et avoir un point d'inflammabilité supérieur à 200° (PENSKY), ne renferment pas d'oxygène libre.

Pour effectuer cet essai, on fait passer à travers un ballon K (fig. 106) de 500 centimètres cubes, contenant 200 grammes de l'huile à essayer, un courant d'acide carbonique dégagé dans un appareil de KIPP; le ballon K est muni à cet effet d'un bouchon percé de deux trous dans lesquels sont fixés un tube adducteur et un tube abducteur pour le gaz, que l'on fait passer dans le ballon, tant que les bulles gazeuses

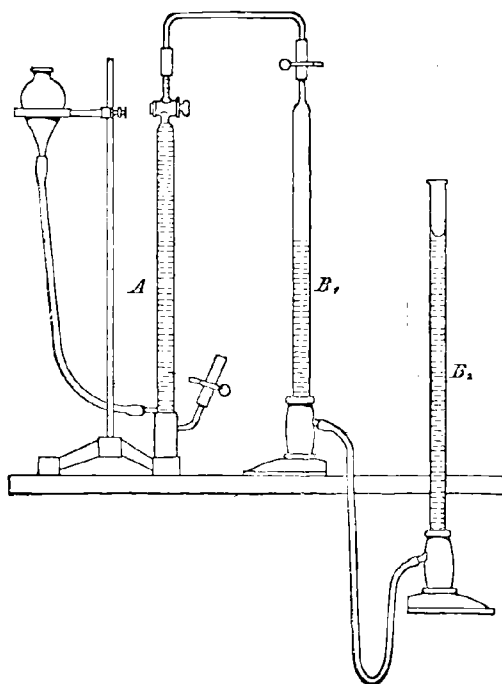


Fig. 107. — Burette à gaz de Hempel.

sont complètement absorbées dans un tube eudiométrique A, chargé d'une lessive de potasse à 1,32 de densité, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'air soit expulsé de l'appareil.

Le tube adducteur débouchant jusqu'à ce moment un peu au-dessus de la surface de l'huile est maintenant poussé jusqu'au fond du ballon, pendant qu'en même temps l'huile est chauffée à 400-450°. Les gaz expulsés de l'huile sont poussés par le courant d'acide carbonique venant de l'appareil de KIPP dans le tube eudiométrique. L'opération est terminée lorsqu'il n'arrive plus dans l'eudiomètre que des bulles d'acide carbonique, qui sont absorbées par la lessive alcaline. Après avoir laissé séjourner le gaz pendant 24 heures sur

la lessive de potasse, on le fait passer dans une burette à gaz de HEMPEL (fig. 107, B₁ B₂), puis de celle-ci, après lecture du volume, dans une pipette de HEMPEL chargée d'une solution alcaline du pyrogallol et on mesure ensuite le gaz non absorbé en le faisant repasser dans la burette à gaz B₁. La différence de volume entre les deux lectures donne l'oxygène libre contenu dans 200 centimètres cubes d'huile.

Le volume est ramené à la pression normale de 760 millimètres et la température de 0°, d'après la formule :

$$V_0 = \frac{p \cdot v}{760 \left(1 + \frac{t}{273}\right)},$$

dans laquelle p est la pression barométrique lue au moment du dosage, v le volume du gaz, t la température observée, $\frac{1}{273}$ le coefficient moyen de dilatation du gaz.

Quatre huiles pour compresseur que j'eus l'occasion d'essayer contenaient dans 100 centimètres cubes 4 — 5 centimètres cubes d'air ou les quantités suivantes d'oxygène libre :

Huiles n°	cm ³ d'oxygène libre
1	0,9
2	1,1
3	0,7
4	1,4

XIV. Action corrosive sur les métaux

a. Huiles pour machines et huiles pour wagons.—Les huiles minérales, ne contenant pas d'huile grasse renfermant un acide, n'ont pour ainsi dire aucune action corrosive sur le métal des coussinets, aux températures auxquelles ceux-ci peuvent être exposés, ou bien elles n'exercent qu'une action extrêmement faible. Un essai concernant l'action corrosive est néanmoins utile, par exemple, lorsqu'il s'agit d'essais comparatifs avec des huiles acides ; dans ce cas, des plaques pesées, polies à l'émeri des métaux en question, de 30 × 30 ou

50 × 50 millimètres, sont chauffées au bain d'air à 50°, à l'abri de la poussière, dans des capsules en verre ou en porcelaine avec l'huile à essayer. De temps en temps, on examine les modifications subies extérieurement par les plaques et on détermine en même temps leur changement de poids après les avoir nettoyées avec du papier buvard et de l'éther.

b. Huiles pour cylindres à vapeur. — En présence de vapeur en tension, les huiles de graissage n'attaquent aussi les métaux avec lesquels elles sont en contact d'une façon sensible que lorsqu'elles renferment de grandes quantités d'huile grasse, qui sont peu à peu complètement décomposées par la vapeur en tension en acides gras libres et glycérine. L'essai relatif à l'action corrosive n'a donc besoin d'être effectué que sur les huiles pour cylindres à vapeur contenant des matières grasses, et cet essai est pratiqué de la manière suivante :

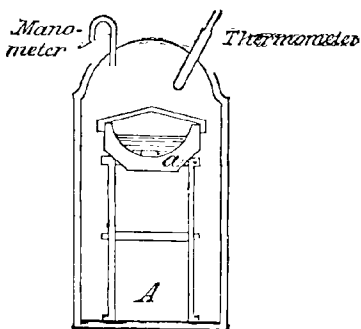


Fig. 108. — Appareil pour l'essai de l'action corrosive des huiles pour cylindres à vapeur ; représentation schématique en coupe verticale.

25-30 grammes d'huile sont versés dans une capsule en agate *a* (fig. 108) reposant sur un trépied en cuivre et couverte imparfaitement avec une lame de cuivre ; après avoir mis avec l'huile dans la capsule une plaque de fonte carrée, de 30 millimètres de côté, *polie* à l'émeri et préalablement pesée, on expose le tout pendant six heures dans un autoclave *A* à l'action de vapeur de haute tension. L'autoclave (fig. 109), rempli d'eau jusqu'à la moitié de sa hauteur, est fermé avec soin, puis chauffé d'abord avec un brûleur à trois becs, et plus tard avec un brûleur à un seul bec. Le manomètre *c*, avec réglage automatique de la pression, maintient la tension de la vapeur au degré donné par la mise au point initiale de l'aiguille (par exemple 10 atmosphères). L'avertisseur *A*, avec fermeture à robinet automatique, qui est intercalé dans la conduite du gaz, interrompt au bout d'un temps déterminé, par exemple, après que la vapeur a agi pendant six heures, tout chauffage ultérieur, par le fermeture du robinet à gaz *a*. Après que l'autoclave s'est refroidi, la plaque de fonte

est nettoyée avec du papier buvard et de l'éther et pesé. La diminution de poids donne la mesure de la destruction de la plaque. Dans l'huile qui reste, on peut si c'est utile, déterminer la quantité des acides gras mis en liberté, si tant est qu'ils ne se sont pas combinés au métal. La durée de l'expérience comprend 6 heures de chauffage

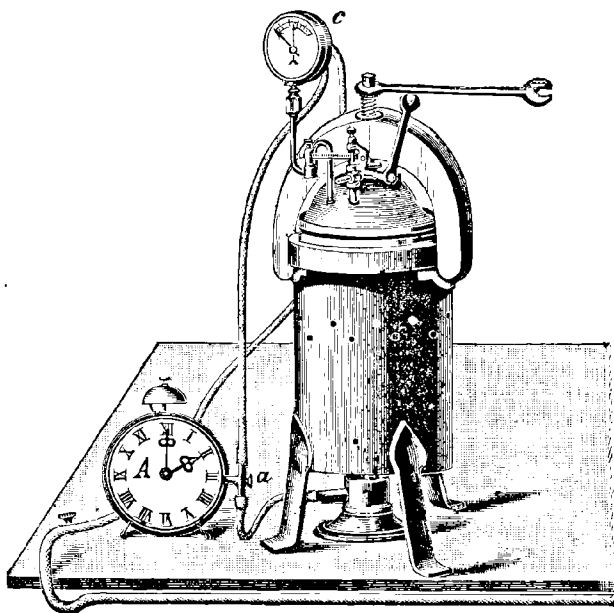


Fig. 109. — Appareil pour l'essai de l'action corrosive des huiles pour cylindres à vapeur ; vue extérieure.

ou, si au bout de ce temps le métal ne présente pas encore de traces de corrosion, on peut aller jusqu'à 10 heures.

Dans le tableau XIII (p. 218), est indiquée la tension de la vapeur d'eau à différentes températures. Le tableau XIV (p. 219) donne des indications relatives à l'intensité du pouvoir corrosif des huiles sur la fonte, à la suite d'une action de même durée de la vapeur à 10 atmosphères de tension.

TABLEAU XIII

*Tension de la vapeur d'eau en atmosphères aux températures de
100-235°*

Température	100°	105°	110°	115°	120°	125°	130°
Tension	1, 0	1, 2	1, 4	1, 7	2, 0	2, 3	2, 7
Température	135°	140°	145°	150°	255°	160°	165°
Tension	3, 0	3, 6	4, 1	4, 7	5, 4	6, 1	6, 9
Température	170°	175°	180°	185°	190°	195°	200°
Tension	7, 8	8, 8	9, 9	11, 1	12, 4	13, 8	15, 4
Température	205°	210°	215°	220°	225°	230°	235°
Tension	17, 0	18, 8	20, 8	22, 9	25, 1	27, 5	29, 8

XV. Teneur en eau

a. Essai qualitatif. — La présence d'eau dans les huiles de couleur claire se reconnaît en général au trouble plus ou moins intense se produisant après que l'échantillon a été agité. A la suite d'un chauffage prolongé au bain-marie, le trouble disparaît et après le refroidissement, il ne reparait pas. Pour un essai plus précis, on chauffe 3 — 4 centimètres cubes d'huile dans un tube à essais, dont les parois sont complètement mouillées avec l'huile, en employant pour ce chauffage un petit bain de paraffine liquide que l'on agite avec un thermomètre allant jusqu'à 160° (avec les huiles pour cylindres à vapeur jusqu'à 180°). Les huiles contenant de l'eau forment alors, en général, une émulsion sur les parois mouillées du tube à essais, elles moussent et il se produit des soubresauts. Ce n'est qu'en présence de traces d'eau que l'un ou l'autre de ces phénomènes fait défaut.

On peut aussi chauffer l'huile avec un peu de sulfate de cuivre déshydraté. Des traces d'eau suffisent pour communiquer au sel de cuivre une coloration variant du vert au bleu.

b. Détermination quantitative. — Dans une capsule en verre de 6—10 centimètres cubes de diamètre, on chauffe au bain-marie en vive ébullition 10—12 grammes d'huile bien agitée (des huiles riches en eau 3—5 grammes, mélangés avec soin avec 10—15 grammes

TABLEAU XIV

*Pouvoir corrosif des huiles sur la fonte,
la durée d'action de la vapeur d'eau sous pression de 10 atmosphères
étant la même*

Espèces des huiles	Numéros des huiles	Changements de poids (mgr.) des plaques après chauffage pendant heures :					Teneur en acide de l'huile SO ₃ p. 100 (1)			
		2	4	6	8	10	Avant le chauf- lage	Après le chauffage		
								6	8	10
Huiles de colza brutes	1	-0,5	-9	-60	-183	-211	0,12 (0,85)	5,2 (36,7)	8,6 (60,6)	10,5 (75,0)
	2	-1	-7	-52	-160	-	0,17 (1,20)	-	8,3 (58,5)	-
	3	-2,4	-9	-42	-	-	0,17 (1,20)	-	-	-
Huiles de colza épaissies (dites huiles condensées)	1	-	-	-224	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-197	-	-	-	-	-	-
Huiles de colza raffinées	1	-12	-81	-276	-	-	0,05 (0,35)	9,1 (64,2)	-	-
	2	-16	-81	-217	-	-	0,19 (1,34)	9,8 (69,1)	-	-
	3 (Huile de colza normale)	-0,5	-0,5	-7	-80	-	-	2,6 (18,3)	6,6 (46,5)	-
Huile pour cylindres foncée (90 parties d'huile minérale pour 10 parties d'huile grasse)		-0,5	-1	-1	-	-	0,14	-	-	-
Huile minérale à broches		-2,7	-3,4	-4	-	-	0,1	-	-	-
Huile minérale de graissage pour wagons		-4	-4	-4	-	-	0,17	-	-	-
Mélange d'huiles minérales et d'huile de colza brute	2 vol d'huile minérale pour 1 vol. d'huile de colza	+0,2	-0,9	0	-	-	-	-	-	-
	Huile pour cy- lindres avec 200/10 d'huile de colza	-1,4	-1,6	-1,4	-	-	-	-	-	-
Mélange d'huile minérale pour cylindres avec 6 p. 100 d'huile d'os		-	-	-6	-	-	0 (0,85)	0,12 (0,85)	-	-

(1) Les valeurs entre parenthèses indiquent les quantités p. 100 d'acideoléique correspondantes.

de l'huile déshydratée par agitation avec du chlorure de calcium et filtration), et le chauffage est continué jusqu'à ce que, en agitant avec une baguette de verre, la mousse ait disparu à la surface. Les petites bulles de vapeur d'eau qui montent au début du chauffage sont écrasées avec l'extrémité d'une baguette de verre sur les parois de la capsule. En même temps, on chauffe avec l'huile primitive un échantillon de l'huile déshydratée, à peu près de même poids, jusqu'à disparition de la mousse dans le premier échantillon. De la diminution de poids de l'huile primitive déterminée après le refroidissement de la capsule, on déduit, après soustraction de la diminution de poids de la même quantité de l'huile déshydratée, la teneur centésimale en eau de l'huile primitive. Avec les huiles minérales pour cylindres à vapeur difficilement vaporisables, on peut se dispenser d'effectuer l'expérience à blanc.

Le procédé de dosage de l'eau dans les huiles brutes, indiqué à la page 10 (dissolution de l'huile dans le benzène dans une éprouvette graduée se rétrécissant inférieurement et mesure de l'eau séparée), de même que la distillation avec du xylène, pour la détermination de la teneur en eau des graisses concrètes peuvent également être employés pour le dosage de l'eau dans les huiles de graissage très riches en eau. Le dernier procédé s'est montré particulièrement convenable pour les huiles à cylindres contenant beaucoup d'eau, qui avaient été purifiées au moyen d'un séparateur d'huile de FRIESDORF.

XVI. Teneur en cendre

Lorsqu'on s'est assuré de la complète solubilité de l'huile dans la benzine ou le benzène, la détermination de la teneur en cendre est inutile. Les huiles pour machines bien raffinées doivent contenir tout au plus 0,01 p. 100 de cendre, les huiles pour cylindres 0,1 p. 100. La teneur en cendre est déterminée de la manière suivante.

Dans un creuset de porcelaine préalablement chauffé au rouge jusqu'à poids constant, on chauffe avec précaution 20—30 grammes de l'huile sur la petite flamme d'un brûleur de BUSSEX, jusqu'à ce que, en approchant une flamme d'allumage, la surface s'enflamme et con-

tinue à brûler d'elle-même. Le chauffage est continué avec précaution avec une petite flamme jusqu'à ce que la partie liquide de l'huile soit complètement brûlée et qu'il ne reste plus que des particules charbonneuses. Le reste du contenu du creuset est ensuite calciné avec une flamme plus intense, le creuset étant partiellement couvert avec son couvercle en porcelaine, jusqu'à disparition de toutes particules charbonneuses et la cendre restée comme résidu est pesée après refroidissement du creuset.

Pour les huiles claires, le procédé suivant s'est aussi montré tout à fait convenable; dans ce procédé, l'entraînement de particules de cendre lors d'une combustion trop vive est complètement évité.

Comme précédemment, on pèse dans un creuset de porcelaine 20—30 grammes d'huile; dans celle-ci, on plonge, de façon qu'il touche le fond du vase, un filtre roulé exempt de cendre et de 9 centimètres de diamètre, on le laisse s'imbiber d'huile et on l'allume. Il est convenable de maintenir le filtre dans le milieu du creuset à l'aide d'un fil de platine muni d'une boucle et posé sur les bords du vase.

L'huile brûle ainsi presque entièrement et, en chauffant le creuset directement, on incinère complètement le résidu.

La durée de l'expérience est de trois ou quatre heures, mais pendant la combustion c'est à peine si une surveillance est nécessaire.

Le procédé offre encore cet avantage que le dosage de la cendre peut être facilement effectué même dans les huiles contenant de l'eau, lesquelles débordent facilement lorsqu'on les soumet à un chauffage direct. Les huiles foncées contenant de l'asphalte ne peuvent pas être brûlées par le procédé décrit en dernier lieu, parce que le filtre se carbonise très promptement et que la flamme s'éteint.

XVII. Teneur en savon

Beaucoup d'huiles minérales sont mélangées, afin d'augmenter leur consistance, avec des savons d'alumine ou des savons alcalins, ces derniers étant aussi ajoutés quelquefois afin de rendre les huiles émulsives avec l'eau jusqu'à un certain degré.

a. Recherche qualitative. — La présence d'un *savon alcalin* se fait reconnaître, lorsqu'on agite l'huile avec de l'eau, à la formation

d'émulsions blanches visqueuses. Des troubles blancs produits résultant d'autres causes qui, par exemple, lorsqu'on agite des huiles contenant des matières mucilagineuses avec de l'eau, peuvent se produire dans celle-ci, se distinguent de ces fines émulsions en ce que, par suite de la dissociation des savons, ils rougissent faiblement la solution alcoolique de phénolphthaléine et lors du traitement avec un acide minéral sont immédiatement détruits par suite de la décomposition des savons. On peut en outre dans la solution chlorhydrique découvrir la présence du potassium ou du sodium. Dans le cas de la présence d'un savon ammoniacal, celui-ci se décèle dans l'huile primitive par sa décomposition spontanée en ammoniaque et acide gras (voy. p.). Les savons de chaux, les savons d'alumine, etc., peuvent être découverts par l'essai qualitatif de l'extrait chlorhydrique de l'huile pour chaux et alumine.

b. Détermination quantitative. — Le procédé repose sur la réaction suivante : Lorsqu'on agite l'huile avec un acide minéral, le savon qu'elle renferme est décomposé en une quantité équivalente d'acide gras et la teneur en acide primitive de l'huile, après l'élimination de l'acide minéral par lavage avec de l'eau, s'élève proportionnellement à cette quantité, en admettant l'absence d'acides volatils.

Pour appliquer ce procédé, on agite fortement dans un entonnoir à séparation 10 centimètres cubes d'huile avec 40—60 centimètres cubes d'éther et autant d'acide chlorhydrique dilué, de façon qu'après l'agitation, la couche aqueuse qui se dépose ait une réaction acide. On lave la couche d'éther afin d'en éliminer l'acide minéral ¹ et on y détermine directement à la manière ordinaire la teneur en acides, en y ajoutant, pour les huiles claires, un peu d'alcool. S'il s'agit d'huiles foncées, on fait passer dans un ballon d'ERLENMEYER la solution étherée de la matière grasse et dans ce vase on la dépouille de l'éther par distillation. Le résidu est mis dans une

¹ Afin d'éviter qu'il se produise des émulsions, on augmente l'addition d'éther ou bien on ajoute au liquide dans l'entonnoir à séparation une solution concentrée de chlorure de sodium. En faisant couler lentement (sans agiter le liquide) un peu d'alcool, on accélère la séparation et la clarification des liquides.

éprouvette avec 20 centimètres cubes d'alcool chaud. Lorsque s'est opérée la séparation des couches huileuse et alcoolique, on détermine dans cette dernière la teneur en acide libre. Dans les deux cas, c'est-à-dire aussi bien avec les huiles claires qu'avec les huiles foncées, on peut, en se servant de la burette graduée en SO^3 p. 100 et en procédant aux essais comme il vient d'être dit, lire directement la teneur centésimale totale en acide libre, formée de l'acide contenu dans l'huile primitive et de l'acide gras mis en liberté par la décomposition du savon mélangé avec l'huile. La teneur en acide obtenue par différence correspond à l'acide gras primitivement combiné aux bases. Ensuite, on détermine encore l'espèce de la base du savon dans l'extrait chlorhydrique de l'huile et le poids moléculaire des acides gras séparables d'après la page .

Exemple : Si l'on a trouvé 300 pour le poids moléculaire des acides gras, 2 p. 100 pour la teneur en acide gras présent sous forme de savon (calculés en SO^3) et si la base du savon est la chaux, la teneur en savon alcalin = $\text{Ca} \frac{\text{M} - 1}{\text{M} - 1}$ (M = le poids moléculaire des acides gras) est donnée par l'équation :

$$x : 2 = \frac{638}{\text{Savon calcaire}} : \frac{80}{\text{SO}^3}$$

$x = 15,87$ grammes de savon calcaire dans 100 grammes de graisse.

Pour le savon de soude, l'équation serait :

$$x : 2 = \frac{322}{\text{Savon de soude}} : \frac{40}{\frac{\text{SO}^3}{2}}$$

Si la teneur en savon est au-dessous de 5 p. 100, on peut, sans grande erreur, prendre pour base du calcul le poids moléculaire moyen des acides gras = 300.

La méthode précédente est encore applicable même lorsque, à côté des savons, il y a d'autres combinaisons inorganiques, par exemple des oxydes métalliques provenant de la préparation des savons, comme la chaux caustique, etc. Au contraire, avec le procédé suivant d'une exécution plus rapide, dans lequel la teneur en savon est déterminée par titrage direct avec de l'acide chlorhydrique demi-normal, on suppose qu'en dehors du savon il n'y a pas de substance décomposable par l'acide chlorhydrique.

Pour l'essai, on dissout 10 centimètres cubes d'huile dans 50 centimètres cubes de benzine à 0,7 de densité et dans un ballon d'ERLENMEYER, en présence d'orange de méthyle et d'eau (30 centimètres cubes), on titre à chaud avec de l'acide chlorhydrique demi-normal ajouté goutte à goutte, jusqu'à ce que, après une agitation et un chauffage prolongés, la couche aqueuse reste colorée en rose.

Chaque centimètre cube d'acide chlorhydrique consommé (en opérant sur 10 centimètres cubes d'huile) correspond à 0,2183 p. 100 d'acide gras, calculé en SO_3 , combiné primitivement sous forme de savon. Pour le calcul, il suffit donc de multiplier le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique par 0,2183 et d'introduire cette valeur dans l'équation précédente, mais on doit aussi connaître la base du savon et le poids moléculaire des acides gras.

Naturellement, on peut aussi, mais cela est plus compliqué, déterminer, le poids moléculaire des acides gras, étant connue, la quantité des savons par dosage pondéral des éléments basiques dans l'extrait chlorhydrique d'une huile.

XVIII. Teneur en huile grasse

a. Essai qualitatif. — La recherche qualitative des huiles grasses dans les huiles lubrifiantes fluides ou facilement fusibles est basée sur l'observation de la formation d'un savon lorsqu'on chauffe les huiles avec du sodium ou de l'hydroxyde de sodium. Chaque échantillon d'huile de 3—4 centimètres cubes est chauffé pendant un quart d'heure dans un tube à essais avec du sodium ou de l'hydrate de sodium, le tube étant placé dans un bain de paraffine (on chauffe les huiles claires à 230° environ, les huiles foncées et les huiles pour cylindres à 250° environ).

La teneur en huile grasse d'une huile minérale fluide et claire étant égale à 0,5 p. 100 au moins et celle d'une huile minérale fluide et foncée étant de 2 p. 100 au moins, chacune de ces deux huiles chauffées avec du sodium ou de l'hydroxyde de sodium se transforme en se refroidissant en une masse gélatineuse, ou il se formera à la surface une mousse savonneuse, ou les deux phénomènes se manifesteront simultanément. Si une huile à cylindres contient au moins 1 p. 100 d'huile grasse, on observera, après re-

froidissement, à la surface de l'échantillon chauffé avec du sodium ou de l'hydroxyde de sodium, une mousse de savon floconneuse, remplie de très nombreuses bulles.

On peut employer comme bain de paraffine, un pot de fer émaillé intérieurement.

b. Détermination quantitative. — 1. *Par détermination de l'indice de saponification* (voy. Chap. III, A, X, i, 4).

Pour déterminer ce dernier, on fait bouillir, suivant la quantité d'huile grasse que l'on suppose mélangée à l'huile minérale, 2—10 grammes de celle-ci avec 25 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale, ou s'il s'agit d'huiles épaisses ou de quantités supérieures à 4 grammes avec 25 centimètres cubes de lessive alcoolique normale, en ajoutant une égale quantité de benzène; on continue l'ébullition pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux et ensuite on titre en retour. En procédant ainsi, on est sûr de produire la saponification complète de la matière grasse contenue dans l'huile minérale, tandis que cela n'a pas toujours lieu avec la saponification ordinaire, sans addition d'un dissolvant.

Pour les huiles grasses employées comme additions, on peut admettre 185 comme valeur moyenne de l'indice de saponification et pour les huiles minérales l'indice de saponification 0. Si donc on trouve l'indice de saponification 92,5, la teneur en huile grasse s'élève à 50 p. 100, si on trouve 18,5, il y a 10 p. 100 d'huile grasse. De l'indice de saponification trouvé, il faut naturellement retrancher le nombre de milligrammes de KOH, qui servent pour la neutralisation de l'acide libre que l'huile peut contenir, si on ne doit déterminer que la quantité de matière grasse neutre présente, mais non l'huile grasse totale.

S'il y a eu addition de *graisse de laine*, dont la présence est révélée par son odeur et l'épaississement de l'huile minérale, l'indice de saponification de cette graisse (105 en moyenne) doit être pris comme base du calcul de la teneur en matière grasse saponifiable.

2. *Indirectement par détermination de l'insaponifiable suivant Spitz et Hönig* (procédé plus exact que la méthode 1). — L'huile grasse est transformée par saponification en savon soluble dans

l'alcool (à 50 p. 100), l'insaponifiable est séparé par agitation avec de la benzine.

Pour effectuer l'essai, on fait bouillir pendant 5 à 10 minutes, dans un petit ballon avec réfrigérant à reflux ou déflegmateur, 5—10 gr. de matière avec 20—25 centimètres cubes de lessive alcoolique de potasse concentrée (100 grammes KOH dans 70 centimètres cubes d'eau et 1 litre d'alcool absolu), en ajoutant une égale quantité d'alcool, on mélange ensuite avec 30—40 centimètres cubes d'eau et on fait de nouveau bouillir. Après refroidissement, la solution de savon est déversée dans un entonnoir à séparation, le petit ballon est lavé avec de l'alcool à 50 p. 100 et ensuite avec environ 50 centimètres cubes d'éther de pétrole, le contenu de l'entonnoir est agité vigoureusement, après quoi il est abandonné au repos. L'éther de pétrole se sépare rapidement et nettement de la solution alcoolique de savon. Cette dernière est évacuée, l'éther de pétrole est lavé deux ou trois fois avec de l'alcool à 50 p. 100, en employant à chaque fois 10—15 centimètres cubes de ce dernier, et les liquides alcooliques de lavage sont réunis à la solution de savon primitive. L'éther de pétrole est ensuite versé dans un petit ballon sec pesé et l'agitation de la solution alcoolique de savon avec l'éther de pétrole est renouvelée, jusqu'à ce que ce dernier ne laisse plus de tache grasse sur le papier. Chacun des extraits obtenus par l'éther de pétrole est lavé, comme il a été indiqué précédemment, avec de l'alcool à 50 p. 100, afin d'éliminer les petites quantités de savon absorbées. Dans la plupart des cas, trois agitations avec l'éther de pétrole sont suffisantes; les extraits réunis sont distillés.

Les derniers restes d'éther de pétrole sont éliminés par chauffage du ballon ouvert dans un bain-marie en vive ébullition, jusqu'à disparition de l'odeur d'éther de pétrole, et le résidu est ensuite pesé. Si dans le résidu huileux, on apercevait quelques gouttelettes d'eau, ce qui arrive quelquefois, on l'agiterait avec 5—8 centimètres cubes d'alcool absolu, puis on le chaufferait jusqu'à disparition de toute odeur alcoolique et on pèserait après refroidissement.

Tout l'éther de pétrole ou l'alcool est expulsé lorsque les bulles de mousse ont disparu de la surface de l'huile.

En présence de grandes quantités de graisse insaponifiable ou difficilement saponifiable (suif ou matières analogues), il convient de

rechercher si la partie insaponifiable ainsi obtenue contient de l'huile grasse et du savon, surtout du savon acide produit par dissociation. Cet essai a lieu le plus rapidement d'après le procédé de SUKOFF. On dissout l'insaponifiable dans un peu de benzine et, en présence de quelques gouttes de phénolphaléine, on mélange avec de la potasse (KOH) demi-normale, jusqu'à ce que la coloration rouge de l'indicateur persiste même à chaud. On évapore ensuite complètement le dissolvant (il est important que les dernières traces d'alcool soient éliminées). Le résidu est repris par la benzine, il est filtré et lavé. Le savon neutre formé reste sur le filtre. La solution alcoolique de savon qui reste lors du traitement d'après SPITZ et HÖNIG peut, après l'expulsion de l'alcool, être employée pour l'essai qualitatif et quantitatif de la graisse saponifiable ou des acides gras séparés de cette dernière.

S'il s'agit d'effectuer le dosage de la matière grasse non saponifiable seulement avec une exactitude approximative, l'opération peut être simplifiée de façon que la détermination n'exige que 10 minutes environ.

Dans ce but, on emploie pour la saponification et l'agitation un petit ballon divisé, comme le montre la figure 110.

Dans ce ballon, on saponifie avec la potasse alcoolique 2—3 grammes de la substance, ou moins s'il s'agit d'une huile avec une teneur élevée en insaponifiable, on ajoute de l'alcool jusqu'à la marque 50 centimètres cubes, puis de l'eau jusqu'à la marque 100 centimètres cubes, et après refroidissement complet, on amène le niveau du liquide exactement jusqu'au trait. Après avoir ensuite ajouté de l'éther de pétrole jusqu'à la marque 10 centimètres cubes, on bouche le ballon, on agite vigoureusement à plusieurs reprises et on laisse reposer. Maintenant, on mesure exactement avec une pipette 20 centimètres cubes de la couche d'éther de pétrole et dans un petit ballon taré on les dépouille de l'éther par distillation. Le résidu est pesé et son poids est rapporté à la quantité d'huile employée en totalité par

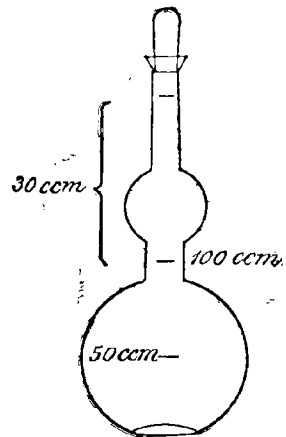


Fig. 110. — Ballon pour le dosage de l'insaponifiable dans les huiles de graissage.

multiplication par $\frac{3}{2}$. On peut, de cette manière, déterminer les valeurs avec une exactitude approximative de $\pm 0,5 - 1,0$ p. 100.

En présence de cires liquides ou solides, on sépare en même temps que l'huile minérale les alcools supérieurs contenus dans les cires. On les sépare de l'huile minérale en faisant bouillir le mélange pendant deux heures au réfrigérant à reflux avec le double de son volume d'anhydride acétique. Les alcools passent alors sous forme d'esters dans la solution acide, et en lavant plusieurs fois avec quelques centimètres cubes d'anhydride acétique ils sont, après refroidissement des liquides, isolés de l'huile minérale dans l'entonnoir à séparation. Quelques unités pour cent (3—5) de la substance de l'huile minérale passent aussi dans la dissolution et il doit en être tenu compte dans le calcul. Comme en outre les cires elles-mêmes contiennent également de petites quantités variables d'hydrocarbures, la détermination quantitative de l'huile minérale en présence des cires ne donne fréquemment que des valeurs approximatives.

c. Détermination de l'espèce de l'huile grasse. — Dans ce but, la lessive savonneuse contenant les acides gras de la matière grasse saponifiable, obtenue d'après Spritz et Hönig, est d'abord complètement épuisée par la benzine de pétrole dans l'entonnoir à séparation, puis elle est décomposée par un acide minéral avec addition d'éther de pétrole ; les acides gras passent alors dans ce dernier dissolvant et peuvent être obtenus purs après volatilisation de l'éther de pétrole. Les oxy-acides insolubles se séparent dans la couche de la solution acide formée par l'éther de pétrole ou sur la paroi de l'entonnoir à séparation.

On trouve de pareils oxy-acides en grande quantité, notamment dans l'huile de ricin, dans les huiles oxydées ou soufflées, dans les huiles de poisson (voy. Chap. III, X, *q*), de sorte que leur présence permet quelquefois de tirer des conclusions sur la nature de l'huile fixe. Les substances solubles dans la benzine sont isolées par décantation ou filtration de la solution et dissolution ultérieure dans l'alcool absolu. Les autres acides gras sont, après dessiccation suffisante, essayés pour indice d'iode, poids moléculaire et point de fusion. D'après les propriétés des acides gras et en se basant sur les indications données dans le Chap. III, A, on détermine la nature de l'huile grasse ajoutée à l'huile minérale.

XIX. Teneur en huiles étrangères insaponifiables

(Huiles de résine et produits de distillation des goudrons de houille, de lignite et de bois de hêtre.)

a. Huiles de résine. — 1. *Généralités.* — Lors de la distillation de la colophane avec chauffage direct, on obtient, outre l'esprit de résine ou pinoline très fluide et très volatil, de l'huile de résine lourde entrant en ébullition à 300°.

L'huile de résine brute renferme, indépendamment de quantités variables (jusqu'à 3° p. 100) de résine acide entraînée pendant la distillation, des hydrocarbures, consistant principalement en rétènes hydrogénés, suivant BRUHN et TSCHIRCH ¹.

L'huile de résine brute et l'huile de résine purifiée servent pour la préparation de graisses pour wagons, comme huile pour transformateurs pour l'isolement, pour couper des huiles de graissage et des vernis, pour la préparation d'huiles solubles dans l'eau.

Comme elles se résinifient facilement (à 50° en couche mince, elles deviennent solides au bout de 24 heures, ou au moins très épaisses ou visqueuses), les huiles de résine sont considérées comme huiles de graissage de peu de valeur. Comme le montre le tableau suivant, elles se volatilisent aussi plus facilement que les huiles minérales de graissage :

TABLEAU XV

	Perte par volatilisation p. 100		Point d'inflammabilité, Degrés	
	Au bout de 5 heures du chauffage à 100°	Au bout de 2 heures de chauffage à 70°	Pensky	Creuset ouvert
Huiles de résine lourdes . . .	0,4 — 0,8	5,6 — 7,4	109 — 146	148 — 162
Huiles minérales à broches . . .	0,05 — 0,10	0,5 — 1,8	177 — 203	189 — 213
Huiles minérales pour machines	0,6 — 0,13	0,6 — 1,05	188 — 195	205 — 221

L'odeur et la saveur caractéristiques des huiles minérales peuvent déjà servir pour établir la distinction.

¹ Chem. Zeit., 1900, p. 1105, *rch. f. Pharm.*, 1903, p. 523-545.

2. *Réactions colorées.* — Lorsqu'on agite des volumes égaux d'huile (environ 5 centimètres cubes) et d'acide sulfurique à 1,6 de densité, l'acide est coloré en rouge.

A l'aide de cette réaction, on peut généralement reconnaître jusqu'à 1 p. 100 d'huile de résine. Cependant, on rencontrerait depuis quelque temps dans le commerce des huiles de résine raffinées avec beaucoup de soin qui ne donnent la réaction que faiblement ou même pas du tout.

Si l'on agite vivement 1 centimètre cube d'huile avec 1 centimètre cube d'anhydride acétique et si ensuite on ajoute une goutte d'acide sulfurique à 1,52 de densité, il se produit, en présence d'huile de résine, une coloration violette (réaction de STORCK-LIEBERMANN). Cette réaction est plus nette que la première, mais elle est aussi produite par la résine. La résine à côté de l'huile de résine est reconnue d'après 2—7, ainsi qu'à l'odeur.

Si l'on agite de l'huile de résine avec une goutte de chlorure stannique (ou mieux de bromure stannique d'après ALLEN), il se produit une belle coloration violette.

3. *Solubilité dans l'alcool et l'acétone.* — L'huile de résine est soluble dans le double de son volume d'alcool absolu dans la proportion de 50—100 p. 100, les huiles minérales de graissage s'y dissolvent dans la proportion de 2—15, p. 100, proportion qui s'élève jusqu'à 35 p. 100 pour les huiles très légères. L'huile de résine est miscible en toutes proportions avec l'acétone, l'huile minérale de graissage exige pour se dissoudre plusieurs fois son volume d'acétone.

4. *Le coefficient de réfraction*, déterminé d'après ABBE, s'élève pour les huiles de résine à 1,533—1,550 à 18° environ et pour les huiles minérales à 1,490—1,507.

5. *Pouvoir rotatoire optique.* — Les huiles minérales devient très peu ; α_D s'élève tout au plus à + 3,1°, souvent α_D est presque égal à zéro, tandis que les huiles de résine ont un pouvoir rotatoire variant de + 30 à + 50°.

¹ M. A. RAUZIN, *Chem. Zeitung*, 1904, p. 574.

6. Le *poids spécifique* des huiles de résine s'élève à 0,97—100, celui des huiles minérales de graissage à 0,84—0,93, en général à 0,880—0,915 à 15°.

7. L'*indice d'iode* est égal pour les huiles de résine à 43—48 (BENEDIKT-ULZER¹) ; pour les huiles minérales, il est généralement au-dessous de 6, rarement au-dessus de 14 ; pour les produits de distillation à la vapeur surchauffée de l'huile minérale, il est beaucoup plus élevé, il va, par exemple, jusqu'à 70 environ.

Si les réactions colorées indiquées en 1 permettent de soupçonner la présence d'huile de résine dans une huile de graissage, on détermine les propriétés de l'huile à essayer, indiquées en 3—7 et aussi, si c'est nécessaire, sur la partie soluble dans l'alcool absolu. Cet extrait doit naturellement offrir d'une façon encore plus prononcée les propriétés de l'huile de résine mentionnées plus haut.

8. *Détermination quantitative de l'huile de résine mélangée avec l'huile minérale.*

D'après STORCH, on chauffe légèrement et on agite 10 grammes d'huile (exempte de graisse) avec cinq fois son volume d'alcool à 90 p. 100. La solution étant refroidie, on la décante dans un ballon d'ERLENMEYER taré, puis, avec un peu d'alcool, on lave le ballon, afin d'enlever l'huile minérale restée dans ce dernier, on ajoute l'alcool du lavage à la solution et on expulse l'alcool en chauffant le ballon d'ERLENMEYER au bain-marie. On pèse le résidu (A) et ensuite on le traite avec cinq fois son volume d'alcool (B). L'huile de résine entrée en dissolution est pesée, après volatilisation du dissolvant. L'huile minérale encore dissoute dans B est calculée comme il suit : Si pour dissoudre les 10 grammes de substance on a employé a grammes d'alcool, et si pour dissoudre A on en a consommé en tout b grammes, $a - b$ grammes d'alcool tiennent en dissolution A — B grammes d'huile minérale ; par conséquent, b grammes d'alcool tiennent en dissolution $\frac{(A - B)}{a - b} \cdot b$ grammes d'huile minérale ; cette quantité doit être retranchée du poids B, pour obtenir la quantité exacte de l'huile de résine.

¹ *Analyse der Fette und Wachsarten*, p. 263. Berlin, 1903.

9. *Recherche qualitative d'huile minérale lourde mélangée avec de l'huile de résine.* — Comme l'huile minérale n'a pas de réactions bien caractéristiques et que les conditions de solubilité déterminées de la manière ordinaire ne permettent pas de reconnaître nettement de petites quantités d'huile minérale (au-dessous de 15 p. 100), on doit pour reconnaître sûrement ces petites quantités avoir recours au procédé suivant, qui a été imaginé par l'auteur et qui est basé sur la différence de solubilité de l'huile de résine et de l'huile minérale dans l'alcool et la différence des coefficients de réfraction des deux huiles.

10 centimètres cubes d'huile sont dissous à la température de l'appartement dans 90 centimètres cubes d'alcool à 96 p. 100, dans une éprouvette à mélanges graduée. La dissolution doit dans certains cas être secondée par une vive agitation. Les traces qui peuvent rester indissoutes sont sans importance pour la marche ultérieure de l'essai (premier cas).

Si de grandes quantités d'huile restent indissoutes (deuxième cas), on peut immédiatement soupçonner la présence de grandes quantités d'huile minérale, on en acquiert la certitude en laissant reposer le mélange pendant un temps suffisant (jusqu'au lendemain), puis, déterminant le coefficient de réfraction de l'huile déposée et lavée avec un peu d'alcool à 96 p. 100. En présence d'huile minérale, le coefficient de réfraction s'élève à moins de 1,5330 à 18° environ. Mais on peut ici, dans les cas douteux, traiter ultérieurement et essayer l'huile séparée comme d'après le premier cas.

Dans le premier cas, la solution alcoolique est mélangée avec de petites quantités d'eau jusqu'à l'apparition d'un trouble laiteux intense. Après un long repos (jusqu'au lendemain, si c'est nécessaire), la solution alcoolique claire est séparée par décantation des gouttes d'huile précipitées A, qui ne doivent pas occuper plus de 1 centimètre cube. Le reste de solution alcoolique qui adhère encore à l'huile est enlevé par lavage avec quelques centimètres cubes d'alcool à 90 p. 100, après quoi, le résidu huileux est dissous à la température de l'appartement, dans l'éprouvette à mélanges, dans 20 centimètres cubes d'alcool à 96 p. 100. De cette dissolution, on sépare encore par addition d'eau et repos subséquent quelques gouttelettes d'huile B (0,1 centimètre cube tout au plus), que l'on dépouille par lavage à

l'alcool de la solution adhérente et qu'on fait passer avec de l'alcool absolu chaud dans une petite capsule de verre. Après évaporation de l'alcool et refroidissement des gouttelettes d'huile qui restent à la température de l'appartement, on en détermine le coefficient de réfraction.

Si ce dernier est au-dessous de 1,5330, il y avait de l'huile minérale.

L'alcool à 96 p. 100 employé pour les expériences doit être à 96 p. 100 en poids.

b. Huiles de goudron de houille. — Ces huiles sont, si tant est qu'elles soient ajoutées à des huiles minérales, les huiles lourdes foncées, d'un poids spécifique supérieur à 1,0, que l'on obtient par expression de l'anthracène. Elles sont complètement solubles dans l'eau avec une couleur foncée à la température ordinaire, elles ont généralement l'odeur caractéristique de la créosote, l'acide sulfurique concentré les dissout à la température du bain-marie en les transformant en combinaisons solubles dans l'eau. Elles réagissent avec l'acide azotique concentré à 1,43 de densité, en produisant une forte élévation de température, souvent accompagnée d'une sorte d'explosion et donnant lieu à la formation de produits nitrés. Leur viscosité à 20° (ENGLER) est faible (2,29—4,6). Les caractères qui précèdent permettent de reconnaître ces huiles dans les huiles minérales avec une exactitude suffisante.

c. Huiles de goudron de lignite, à point d'ébullition élevé. — Ces huiles (voy. plus loin le tableau XXX) ont généralement une odeur rappelant celle de la créosote, un poids spécifique variable (0,89—0,97) et, agitées à la température de l'appartement avec le double de leur volume d'alcool, elles sont solubles dans la proportion de 22 à 62 p. 100. Elles contiennent de notables quantités de soufre ; avec l'acide azotique à 1,43 de densité, elles réagissent, par suite de leur grande teneur en hydrocarbures non saturés (indice d'iode jusqu'à 70), beaucoup plus énergiquement que les huiles minérales, mais plus faiblement que les huiles de goudron de houille, et elles ont en général une viscosité de 1,4 à 3,0, allant exceptionnellement jusqu'à 30. La recherche des huiles de goudron de lignite dans les

huiles minérales ne peut pas, d'après ce qui précède, toujours donner des résultats suffisamment exacts.

d. Huile de goudron de hêtre. — La présence de cette huile est décelée par son odeur pénétrante caractéristique ; son poids spécifique est voisin de 1, elle est complètement soluble dans l'alcool absolu comme l'huile de goudron de houille. L'huile, comme ses produits de distillation ne se mélangent pas en toutes proportions avec les huiles grasses ou les huiles minérales.

Une huile de graissage pour câbles que l'on eut l'occasion d'essayer (poids spécifique 0,991 ; viscosité 228 à 20° ; point d'inflammabilité 84°) contenait environ 20 p. 100 d'huile minérale visqueuse et 80 p. 100 de goudron de hêtre ajoutée en vue de la conservation du câble. Ce goudron peut être séparé d'avec l'huile minérale au moyen d'alcool froid.

XX. Caoutchouc dissous

Pour communiquer aux huiles de graissage une consistance visqueuse et une plus grande lubricité, on y ajoutait autrefois des quantités assez grandes (1—2 p. 100) de caoutchouc non vulcanisé¹. De la solution éthérée d'une pareille huile, on pouvait séparer au moyen de l'alcool (4 parties d'éther pour 2 parties d'alcool) 2 p. 100 de caoutchouc pur, que par dessiccation à l'air on dépouillait de l'alcool et de l'éther². L'huile était extrêmement visqueuse et filante (viscosité à 20° = 117) ; elle offrait presque la consistance d'une bouillie et était grumeleuse. Les autres propriétés (poids spécifique = 0,904 à 13°, point d'inflammabilité PENSKY 178, teneur en acide : traces d'acide organique) correspondaient à celles des huiles pour machines, pour coussinets lourdement chargés. L'huile dépouillée de caoutchouc avait une viscosité de 21,2.

L'expérience de frottement sur la machine à essayer les huiles,

¹ GROSSMANN, *Die Schmiermittel und Lagermetalle*, 1883, p. 100 ; COLEMANN, Brevet anglais du 30 décembre 1870 ; *Ber. der deutschen chem. Gesellschaft*, 1871, p. 812.

² Il n'est pas tenu compte des résines du caoutchouc solubles dans l'éther alcoolisé.

effectuée par MARTENS, a donné au contraire des résultats défavorables. Avec un coefficient de frottement moyen de 235 (huile de colza = 100), pour des pressions superficielles de 10—25 kilogrammes par centimètre carré, on remarque déjà des perturbations dans le graissage, tandis que par des pressions de 53—80 kilogrammes par centimètre carré, le graissage était tout à fait défectueux.

Bien que la machine travaillât dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire avec graissage parfait par immersion, les coefficients de frottement étaient si grands et l'élévation de la température dans les coquilles des coussinets se produisait si rapidement que l'insuffisance de l'huile en question pour le graissage était démontrée. Pendant la marche de la machine, l'huile s'éloignait souvent loin des tourillons par suite de la force centrifuge, sans cependant être projetée, comme cela avait eu lieu avec d'autres huiles; par suite de son élasticité, elle retombait au contraire toujours, comme de la gomme, dans le bain d'immersion.

Lorsque l'huile refroidie, après échauffement à 150°, était mélangée avec de l'alcool et de l'éther (3 : 4), le caoutchouc ne se séparait pas immédiatement de la solution trouble sous forme d'un dépôt, contrairement à ce qui se produit avec l'huile non surchauffée; mais en chauffant légèrement, il se précipitait des flocons bruns parfaitement évidents.

Si après chauffage à 150° on mélangeait l'huile refroidie avec le mélange d'alcool et d'éther (1 : 1), on n'observait dans le liquide trouble chauffé que de légers précipités de couleur foncée.

L'huile chauffée à 100° ne semblait pas à cette température être plus filante et plus visqueuse, mais en se refroidissant, cette propriété reparaisait avec son maximum d'intensité; la viscosité (ENGLER) de l'huile refroidie s'élevait, à 20°, à 78 environ.

L'huile chauffée à 150° ne semblait pas en se refroidissant devenir plus filante et plus visqueuse. La viscosité de l'huile refroidie s'élevait, à 20°, à 46,5 environ, elle avait donc été beaucoup réduite par le chauffage intense de l'huile.

L'huile avait par suite subi, sous l'influence du chauffage, une modification profonde dans son état physique, et la précipitabilité du caoutchouc en solution éthérée avait été également beaucoup modifiée.

L'essai de frottement, effectué, dans les mêmes conditions qu'avec l'huile primitive, avec l'huile dépouillée de caoutchouc, a donné le coefficient de frottement 113 (huile de navette = 100), et dans cet essai on n'observe aucune perturbation ou imperfection dans le graissage jusqu'à la pression superficielle de 145 kilogrammes par centimètre carré.

L'huile dépouillée de caoutchouc se montre par conséquent avec les propriétés normales des huiles minérales lourdes pures pour machines.

Dans ces dernières années, on a réalisé de notables progrès dans la fabrication des huiles caoutchoutées, en ce sens que l'on est arrivé à préparer ces huiles à tous degrés de consistance et avec une fluidité et une limpidité parfaites. Eprouvées sur la machine à essayer les huiles, elles ne présentent aucune des propriétés défavorables des huiles caoutchoutées essayées autrefois, relativement aux coefficients de frottement, à la défectuosité du graissage, etc. ¹.

Il reste encore un problème à résoudre, lequel consiste dans le dosage du caoutchouc renfermé dans ces huiles, dosage pour lequel on pourrait éventuellement avoir recours aux récents travaux de HARRIS ², notamment à ceux qui concernent la formation du caoutchouc de nitrosite.

XXI. Teneur en substances défluorescentes et en matières odorantes

Afin de détruire la fluorescence des huiles minérales, on se sert ordinairement de nitronaphtaline, $C^{10}H^7AzO^2$, et on emploie le nitrobenzène pour éliminer l'odeur de graisse désagréable ou caractéristique. Le nitrobenzène est facile à reconnaître à son odeur d'essencé d'amandes amères. On emploie également des couleurs d'aniline jaunes pour masquer la fluorescence, mais la présence de ces matières se révèle déjà par leur coloration jaune facile à percevoir. Les huiles minérales traitées par la nitronaphtaline abandonnées à elles-mêmes prennent une couleur foncée.

¹ W. H. LEPENAU, Brevet allemand n° 35109, du 25 octobre 1893.

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1903, p. 1937.

La nitronaphtaline, presque sans odeur, est recherchée de la manière suivante :

a. Essai préliminaire. — Si dans un tube à essais, on fait bouillir pendant une ou deux minutes 1—2 centimètres cubes d'huile minérale avec 2—3 centimètres cubes de potasse alcoolique concentrée (à peu près double normale), on obtient une solution dont la coloration varie du jaune au jaune brun ; des mélanges avec des huiles grasses se comportent de la même manière, mais les huiles de poissons donnent des colorations variant du rouge jaune au rouge sang.

Les huiles et les graisses mélangées avec de la nitronaphtaline, du nitrobenzène, donnent après une courte ébullition (d'une demi-minute à une minute et demie) avec de la potasse alcoolique, par suite de sa réduction en corps azoïques, une coloration rouge ou violet rouge ; en même temps, les gouttelettes du mélange bouilli, qui adhèrent à la paroi du verre au-dessus du liquide, se colorent immédiatement en violet rouge, si l'on chauffe légèrement et passagèrement avec une flamme de gaz le point de la paroi extérieure correspondant à celui de la paroi intérieure sur lequel se trouvent des gouttes du liquide.

Pour séparer les corps nitrés, la nitronaphtaline en particulier, on a recours à la réaction suivante :

b. Essai proprement dit. — Il est effectué dans le cas où l'essai préliminaire a donné un résultat positif et il repose sur la réduction complète de la nitronaphtaline en α -naphtylamine par l'hydrogène naissant.

Dans un ballon d'ERLENMEYER, on réduit quelques centimètres cubes d'huile en les chauffant pendant 5-10 minutes avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. En introduisant un fil de platine dans l'acide bouillant, on augmente le dégagement gazeux. La solution chlorhydrique, dans le cas de la présence de nitronaphtaline dans l'huile, contient en dissolution, outre le protochlorure d'étain, du chlorhydrate de naphtylamine. A l'aide d'un entonnoir à séparation, elle est isolée avec soin de la couche de matière grasse, puis dépouillée par filtration des particules d'huile émulsionnée et ensuite mélangée dans un second entonnoir à séparation avec une quantité de lessive

de potasse ou de soude suffisante pour redissoudre l'hydroxyde d'étain précipité. Après le refroidissement, la solution, qui maintenant contient l' α -naphtylamine mise en liberté par la lessive potasse et en offre l'odeur parfaitement nette, est agitée avec 10—20 centimètres cubes d'éther. L' α -naphtylamine passe dans l'éther et lui communique une coloration violette avec fluorescence. La solution étherée, après élimination de la solution aqueuse alcaline, est évaporée dans une capsule de verre. En présence d' α -naphtylamine, celle-ci reste sous forme d'un produit fortement odorant, coloré en violet. Si on traite ce dernier par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient un chlorhydrate partie dissous, partie indissous, qui, cependant, après complète évaporation de l'acide chlorhydrique, donne avec l'eau une solution claire, dans laquelle le perchlorure de fer produit un abondant précipité bleu d'azur. Ce précipité, séparé par filtration, prend aussitôt une coloration rouge pourpre, tandis que le liquide filtré offre une belle coloration violette.

XXII. Teneur en colle et autres substances solubles dans l'eau.

La colle animale qui de tonneaux mal collés passe dans l'huile ne se trouve qu'accidentellement dans les huiles et seulement en très petites quantités ; sa présence est reconnue de la manière suivante.

Dans un ballon d'ERLENMEYER, on agite avec soin, avec de l'eau bouillante, 100 grammes de l'huile à essayer. Après séparation des deux couches aqueuse et huileuse, on filtre de la première, qui contient la colle et les savons alcalins qui peuvent être présents, une partie aliquote, 60 centimètres cubes, par exemple, on recueille le filtratum dans une éprouvette graduée et ensuite on l'évapore à sec au bain-marie dans une capsule de verre pesée. Si le résidu est en quantité suffisante pour qu'il y ait lieu de s'en occuper et si d'après son aspect extérieur et l'odeur qu'il répand lorsqu'on le chauffe on peut supposer qu'il renferme de la colle, on le traite deux ou trois fois avec 3—6 centimètres cubes d'alcool absolu chaud, qui dissout les sels alcalins présents, mais laisse la colle indissoute. S'il reste un résidu de colle, on le pèse si c'est nécessaire après évaporation du reste d'alcool ; chauffé sur une lame de platine, il dégage l'odeur caractéristique des substances organiques azotées. Dissous dans 1—2

centimètres cubes d'eau, le résidu donne avec une solution de tannin concentrée un précipité blanc jaunâtre ou un trouble. L'alcool précipite aussi, naturellement, la colle de la solution aqueuse.

Le sulfate de sodium, qui rend quelquefois les huiles troubles, peut être découvert dans la solution aqueuse par le chlorure de baryum, etc.

XXIII. Matières en suspension

a. Impuretés mécaniques accidentelles. — Dans les huiles claires, elles peuvent être reconnues à l'œil nu ; dans les huiles foncées, après tamisage sur un tamis à mailles de $1/3$ de millimètre et lavage de ce dernier avec de l'éther.

Pour la détermination quantitative, on dissout dans 100 centimètres cubes de benzine ¹, contenus dans une éprouvette, 5—10 centimètres cubes de l'huile bien agitée. Après avoir laissé reposer la solution jusqu'au lendemain, on la verse sur un filtre pesé. On lave ce dernier avec de la benzine, en lavant en même temps l'éprouvette, jusqu'à ce que la solution provenant du lavage ne donne plus de résidu après évaporation de la benzine au bain-marie. Le résidu est ensuite desséché sur le filtre à 104° et pesé.

b. De l'asphalte et des particules de brai (solubles dans le benzène) peuvent se trouver en suspension dans des huiles foncées à côté d'impuretés mécaniques insolubles dans la benzine. Pour les reconnaître, il faut déterminer la teneur en asphalte d'après la page 23, dans l'huile filtrée à la température de l'appartement et dans l'huile non filtrée. La différence fait connaître la quantité de l'asphalte en suspension. Les particules de brai, insolubles dans l'éther alcoolisé, qui peuvent se trouver en suspension dans l'huile, sont déterminées d'une façon analogue (voy. p. 24).

a. Vaseline, paraffine, savon, etc. — Indépendamment des substances désignées plus haut, on peut encore trouver en suspension dans les huiles minérales, des particules de vaseline, de paraffine,

¹ Les huiles foncées, afin d'éviter la formation d'asphalte, sont dissoutes dans le benzène.

de savon de fer, etc. On détermine la nature de ces substances après la filtration. Lorsque, par exemple, le résidu resté sur le filtre contient des particules de savon de fer, il laisse, si on le brûle, un résidu de peroxyde de fer, l'acide gras est scindé par l'acide chlorhydrique, etc. La composition de toutes les impuretés non accidentelles doit être déterminée dans chaque cas particulier.

XXIV. Asphalte dissous et paraffine dissoute

L'asphalte dissous et la paraffine dissoute doivent être considérés comme des éléments naturels des huiles de graissage. Les huiles foncées sont, par exemple, des dissolutions dans des hydrocarbures à point d'ébullition élevé en matières asphaltiques contenues dans les huiles brutes et de celles qui se sont formées pendant la distillation.

La détermination de la teneur en asphalte (voy. p. 23 pour le procédé à suivre) est importante dans beaucoup de cas, parce que la présence de grandes quantités d'asphalte peut donner lieu à des résinifications, à l'obstruction des coussinets et canaux de graissage, ou à la formation de dépôts dans les tiroirs, etc. C'est pour cela que, dans certain cas, des conditions particulières sont stipulées lorsque la teneur en asphalte dépasse celle qui est permise, et cela aussi bien pour les huiles foncées pour wagons que pour les huiles pour cylindres. Les huiles pour wagons doivent, d'après les prescriptions des chemins de fer de l'Etat prussien, contenir tout au plus des traces d'asphalte insolubles dans la benzine (poids spécifique 0,70); les chemins de fer de l'Etat bavarois tolèrent jusqu'à 0,2 p. 100. Les huiles pour cylindres doivent être complètement solubles dans la benzine.

Comme les huiles doivent être solubles dans la benzine avec une couleur *claire*, ce qui exclut la présence de grandes quantités d'asphalte, les directions de chemins de fer n'ont pas à se préoccuper de l'asphalte mou insoluble dans l'alcool éthylique. La direction des mines de la Principauté de Waldenburg ne tolère pour les huiles à cylindres que 1 p. 100 d'asphalte mou.

La majeure partie des huiles foncées pour cylindres soumises à l'examen au bureau d'essais des matériaux présentaient une teneur

en asphalte insoluble dans l'alcool étheré inférieure à 1,7 p. 100. On ne rencontrait que très rarement des huiles avec une teneur en asphalte de 2—3,5 p. 100.

Les substances dont il vient d'être question n'offrent de l'intérêt que dans des cas tout particuliers ; leur dosage est effectué comme il a été indiqué à propos du pétrole brut.

XXV. Teneur en cérésine

Aux huiles fluides pour cylindres à vapeur, on ajoute quelquefois de petites quantités de cérésine, afin de leur donner la consistance d'une pommade ; la présence de la cérésine est révélée, dans les huiles pas trop foncées, par l'apparition d'un précipité blanc se produisant lorsqu'on ajoute 3 parties d'alcool à 4 parties de la solution étherée de l'huile. Le précipité blanc est facile à filtrer, à purifier par lavage avec de l'alcool étheré, il fond généralement entre 66 et 71°. Pour le dosage, il faut, comme pour celui de la paraffine, essayer de séparer la majeure partie de la cérésine par précipitations répétées de celle-ci à différentes températures au-dessus de 0°. Il n'existe pas encore de procédé particulier pour ce dosage.

XXVI. Degré de raffinage

Des indications suffisantes sur le degré de raffinage sont le plus souvent fournies par les essais pour acide, pour alcali, etc., déjà décrits précédemment. Le distillatum d'une huile de graissage bien purifié doit en outre être limpide et transparent, il ne doit pas s'y produire de précipités lorsqu'on le conserve pendant longtemps, ainsi que lorsqu'il est exposé à des variations de température, et il ne doit contenir ni eau, ni particules de résine, ni sulfate de sodium ou savon dissous. Les méthodes proposées pour la recherche de ce dernier ne sont pas adoptées par les techniciens de l'industrie du pétrole. Le dosage des cendres donne un point de repère plus sûr (p. 220).

D'après LISSENKO et STEPANOFF, l'essai suivant donnerait de bons résultats :

On agite fortement à 80° environ, pendant 2—3 minutes, 10 centimètres cubes d'huile avec 5 centimètres cubes d'une solution aqueuse de soude à 1,5 p. 100. On laisse reposer le mélange dans de

l'eau à 70° pendant deux ou trois heures. Dans le cas d'un raffinage insuffisant, il se forme une pellicule savonneuse, provenant de ce que l'acide naphthénique libre qui se trouve dans l'huile est neutralisé, et le savon insoluble dans l'alcali étendu se sépare.

L'essai suivant qui repose sur la dissociation des savons lorsqu'on les chauffe avec de l'eau serait encore plus exact :

Dans un tube à essais fermé avec bouchon, on agite 20 centimètres cubes d'huile avec 10 centimètres cubes d'eau et quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine jusqu'à formation d'un mélange uniforme. On chauffe ensuite au bain-marie et on laisse refroidir. Au bout de 30—40 minutes, l'huile s'est séparée d'avec l'eau. La couche aqueuse, si l'huile renferme des savons alcalins, est colorée en rose. Naturellement, on suppose dans cet essai l'absence d'alcali libre (ce que l'on recherche avec la phénolphtaléine dans l'extrait alcoolique de l'huile).

XXVII. Teneur en soufre, en chlore et en azote

On recherche la présence du soufre, du chlore et de l'azote et on en détermine la quantité d'après les procédés ordinaires de l'analyse organique. Mais, en général, dans l'examen technique des huiles de graissage, ces essais ne sont point effectués, parce que la présence de l'une ou l'autre de ces substances dans les huiles de graissage, où elles ne se trouvent qu'à l'état de traces, n'est en aucune manière nuisible pour l'usage auquel elles sont employées. Mais il est évident que, dans des cas particuliers, par exemple, lorsqu'il s'agit de travaux scientifiques, on doit rechercher ou doser l'un ou l'autre de ces corps.

a. Essai qualitatif. — Dans un petit tube de verre difficilement fusible, on chauffe 1—2 grammes d'huile avec un petit morceau de sodium, en faisant en sorte que la substance qui se condense sur les parties froides du petit tube retombe toujours sur le métal alcalin chauffé, jusqu'à ce que toute la masse soit devenue incandescente. Le résidu, qui contient, dans le cas de la présence de soufre, du sulfate de sodium, dans celui de la présence d'azote, du cyanure de sodium, donne, en solution aqueuse additionnée de nitroprussiate de sodium, une coloration violet pourpre à froid, *s'il renferme du soufre*; en outre, en touchant avec la solution une monnaie d'ar-

gent, il se produit une tache de sulfure d'argent dont la coloration varie du brun au noir.

L'essai pour azote est effectué de la manière suivante : L'extrait aqueux du résidu est mélangé avec quelques gouttes d'une solution d'oxyde salin de fer et les oxydes du fer ainsi précipités sont soumis à l'ébullition pendant une ou deux minutes ; il se forme du ferrocyanure de sodium. Si maintenant on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, il entre en dissolution du peroxyde de fer et de l'oxyde salin de fer et il se forme par l'action réciproque d'acide ferrocyanhydrique et de chlorure ferrique un précipité de bleu de Berlin. Il faut avoir soin d'éviter l'emploi d'un excès d'acide chlorhydrique concentré, parce que de petites quantités de bleu de Berlin se dissolvent complètement dans l'acide chlorhydrique concentré, en se décolorant. En présence de très faibles quantités d'azote, le précipité bleu n'apparaît pas immédiatement tel quel, il ne se manifeste tout d'abord que par une coloration verte de la dissolution. En abandonnant celle-ci à elle-même sans qu'il s'y produise la moindre agitation, le précipité finit par se rassembler sur le fond du vase. Une filtration de la solution sur un très petit filtre conduit plus rapidement au but ; le précipité est facile à reconnaître sur le filtre.

Avec les matières grasses sans azote, on peut, dans le résidu du traitement par le sodium, reconnaître la *présence du chlore* en dissolvant la masse fondue dans l'acide azotique et précipitant par l'azotate d'argent. Si l'on a affaire à des substances azotées, on introduit peu à peu environ 1 gramme de matière grasse dans un mélange de 4 grammes de salpêtre exempt de chlore et 4 grammes de carbonate sodique également exempt de chlore, le mélange étant maintenu en fusion dans un creuset en platine ou en porcelaine. Après combustion complète de la substance dans le mélange fondu, on laisse refroidir ce dernier et on le dissout dans l'eau en ajoutant quelques gouttes d'azotate d'argent et ensuite de l'acide azotique. Maintenant, il faut éliminer l'acide azoteux, et dans ce but on soumet la solution à l'ébullition, que l'on continue jusqu'à disparition des vapeurs brunes. Dans le cas de la présence de chlore, il se produit un précipité caillebotte de chlorure d'argent soluble dans l'ammoniaque ¹.

¹ Il faut veiller avec le plus grand soin à ce que le salpêtre et le carbonate sodique soient bien exempts de chlore. Comme le salpêtre contenant du

b. Détermination quantitative de l'azote. — La détermination quantitative de l'azote dans les huiles et les graisses, de même que celle du carbone et de l'hydrogène, offre surtout de l'intérêt dans les recherches scientifiques, mais on ne s'en occupe qu'exceptionnellement dans les analyses techniques. Le dosage de l'azote dans les huiles et les graisses a lieu, comme dans les autres substances organiques liquides ou solides, d'après la méthode de DUMAS, une quantité pesée de la substance (0,20—0,40 grammes) étant brûlée dans un tube à combustion avec du bioxyde de cuivre et le bioxyde d'azote formé étant réduit en azote au moyen d'une spirale de cuivre chauffée au rouge. Avant la combustion, l'air est expulsé de tout l'appareil au moyen d'acide carbonique, produit par chauffage d'une couche de bicarbonate de sodium placée à l'extrémité postérieure du tube à combustion. L'azote dégagé lors de la combustion est recueilli dans un appareil de SCHEFF et mesuré. Avec le volume de gaz, réduit à 0° et à la pression de 760 millimètres, on calcule le poids de l'azote trouvé.

e. Détermination quantitative du soufre. — Le dosage du soufre peut être effectué par le procédé de CARIUS (oxydation de 0,20—0,30 gramme d'huile par 1/2 centimètre cube d'acide azotique pur à 1,5 de densité, dans un tube scellé à la lampe, qui est chauffé pendant plusieurs heures à 250—300°. (Le tube doit auparavant être d'abord chauffé pendant quelques heures à 180—200°, il doit ensuite être ouvert, puis refermé par fusion après abaissement de la pression.) On peut aussi introduire 0,5—1,0 gramme de substance dans un mélange fondu de 4 grammes de carbonate sodique et 4 grammes de salpêtre. Dans les deux cas, l'acide sulfurique libre ou combiné qui a pris naissance est dosé dans le produit de la réaction par précipitation au moyen du chlorure de baryum et pesé sous forme de sulfate de baryum, en ayant soin de prendre les précautions que nécessitent ces dosages.

d. Détermination quantitative du chlore. — Dans un mélange fondu d'environ 4 grammes de salpêtre exempt de chlore et 4

chlorate ou du perchlorate de potassium ne donne pas après dissolution dans l'eau, s'il n'a pas été fondu, la réaction du chlore avec l'azotate d'argent, il faut essayer le salpêtre à l'état fondu : par la fusion, KClO^3 et KClO^4 se transformant totalement ou partiellement en chlorure de potassium.

grammes de carbonate de sodium également exempt de chlore, on brûle 1—2 grammes de matière grasse en y faisant tomber celle-ci peu à peu et goutte à goutte. La masse est ensuite traitée comme il a été dit plus haut à propos de l'essai qualitatif, mais en usant des précautions que nécessitent les déterminations quantitatives ; le chlorure d'argent précipité est pesé.

XXVIII. Marche de l'essai des huiles minérales de graissage.

La marche de l'essai des huiles minérales de graissage est fréquemment conduite d'après les conditions exigées pour leur livraison (voy. le tableau XVI, p. 247). Ainsi, pour les huiles foncées employées par les chemins de fer, on examine toujours tout d'abord la manière dont elles se comportent au froid (huiles d'été — 5°, huiles d'hiver — 20°), parce qu'une huile qui ne satisfait pas aux conditions exigées relativement à ce point, est par cela même rejetée et n'a pas besoin d'être soumise aux autres essais. Pour répondre à la question de savoir si l'échantillon soumis à l'essai est celui d'une huile de graissage pure, on examine d'abord ses caractères extérieurs. La présence d'huile grasse, d'huile de résine, d'huile de goudron, d'eau et d'impuretés mécaniques est fréquemment reconnue par ce premier examen. Pour reconnaître ces substances d'une façon positive, on procède à leur recherche qualitative, ainsi qu'à leur détermination quantitative, d'après les indications données précédemment (p. 218, 224 et suiv. et 239) pour ces deux objets. Il est en outre important de rechercher la présence d'acide libre d'après les pages 198 et suiv. Les huiles minérales de graissage claires sont presque toujours exemptes d'acide ; dans les huiles foncées pour wagons, on trouve de petites quantités d'acides naphthéniques. Si une huile est exempte d'acide, l'essai pour résine (colophane) est inutile ; dans le cas de la présence d'une grande quantité d'acide, l'essai a lieu d'après la page 205.

La solubilité dans la benzine à 0,70 de densité, en vue de l'essai pour asphalte, ne doit être déterminée qu'avec les huiles foncées (p. 240) ; la teneur en asphalte, insoluble dans l'alcool éthéré, ne doit être en général déterminée qu'avec les huiles pour cylindres (voy. p. 23).

Les autres essais chimiques, mentionnés aux pages 198 et suivantes, ne sont effectués que dans des cas exceptionnels.

TABLEAU XVI
Conditions des chemins de fer de l'Etat allemand pour la livraison des huiles minérales de graissage

Matières	Etats	Caractères extérieurs	Poids spécifique à 20°C X 1000	Viscosité d'après Engler degrés centigrades	Résistance au froid	Point d'inflammabilité en deg. cent.	Teneur en acide p. 100 SO ₃	Autres conditions
Huile pour horloges	Prusse 1903	Claire et limpide	900-915	20	Fluide à — 15°	0 (1) au-dessus de 130	Exempte d'acide	Huile minérale exempte d'eau, se dissolvant en un liquide clair dans la benzine à 0,67 — 0,70.
				50				
Huile pour compresseurs d'air (pour le graissage des cylindres à air et des freins Westinghouse)	Bavière 1902	—	870-900 (15°)	Au moins 10 (eau à 4°)	—	P (2) au-dessus de 130	Exempte d'acide	Huile minérale très épurée, distillation jusqu'à 320° pas plus de 12 p. 100.
Huile compound	Bavière 1900	—	905-915 (15°)	24-30 (eau à 4°)	Très fluide à — 15° (eau à 4°)	P au-dessus de 175	Jusqu'à 0,15	75 p. 100 d'huile minérale claire et 25 p. 100 d'huile végétale; exempte d'eau, d'impuretés mécaniques et d'huile de peu de valeur, non siccativ, soluble en un liquide clair sans résidu dans le benzène et la benzine à 0,70.
<p>Les conditions de la Bavière, de la Saxe, du Wurtemberg, de Bade et des pays d'empire ne renferment aucunes stipulations particulières relativement aux huiles pour horloges.</p> <p>Les conditions de la Prusse, de la Saxe, du Wurtemberg, de Bade et des pays d'empire ne renferment aucunes stipulations particulières relativement aux huiles pour compresseurs.</p> <p>Les conditions de la Prusse, de la Saxe, du Wurtemberg, de Bade et des pays d'empire ne renferment aucunes stipulations particulières relativement à l'huile compound.</p>								

Prusse 1895	Trésfluide claire	860-910	15-25	2,5-4,5	Fluide à 0°	O, moins de 200	Jusqu'à 0,01	Huile minérale exempte d'eau et d'acides minéraux.
Bavière 1900	Claire	900-915 (15°)	40-50 (eau 4°)	6-8 (eau 4°)	—	P au-dessus de 175	Jusqu'à 0,03	Huile minérale pure, exempte de matières étrangères. Soluble en un liquide clair sans résidu dans le benzol et la benzine à 0,70, non siccativ.
Saxe 1903	—							Mêmes conditions que pour l'huile minérale de graissage
Les conditions du Wurtemberg, de Bade et des pays d'empire ne contiennent aucunes stipulations particulières relativement à l'huile pour dynamos.								
Prusse 1903	Odeur faible	900-940	E : 40-60 H : 25-35	7-10 4,5-7,5	E — 5° au-dessus de 10 millim. H — 20° au-dessus de 10 millim. H chauffé à 50° avant l'expérience	E au-dessus de 160 O H au-dessus de 145 O	Jusqu'à 0,3	Exemple d'eau, d'acides minéraux, de substances étrangères et de dépôt, soluble en un liquide lim- pide et brun clair, sauf quelques traces, dans la benzine à 0,67 — — 0,70 ; non siccativ.
Bavière 1903	—	905-940 (15°)	E : 50-80 H : 25-50 (eau 4°)	7-10 4,5-7,5 (eau 4°)	E — 5° au-dessus de 10 millim. H — 20° au-dessus de 10 millim. après refroidisse- ment répété	E au-dessus de 145 P H au-dessus de 135 P	Jusqu'à 0,3	Exemple d'eau, de matières étran- gères et d'impuretés mécaniques, non siccativ, soluble en un liquide clair dans le benzène, résidu insoluble dans la benzine à 0,69 — 0,71 jusqu'à 0,2 p. 100.

(1) O = en creuset ouvert.
(2) P = Penky-Martens.

TABLEAU XVI (suite)
Conditions des chemins de fer de l'Etat allemand pour la livraison des huiles minérales de graissage

Matières	Pays	Caractères extérieurs	Poids spécifique à 20°C X 1000	Viscosité d'après Engler à degrés centigrades		Résistance au froid	Point d'inflammabilité en deg. cent.	Teneur en acide p. 100 SO ₂	Autres conditions
				20	50				
	Saxe 1903	—	—	—	Pas plus fluide que l'huile de colza à 50°	E — 10° fluide H — 20° fluide	—	Exempte d'acide	Huile minérale pure, exempte de goudron, de résine, d'eau ; pas de dépôt.
Huile minérale de graissage E — huile d'été H — huile d'hiver (pour le graissage des locomotives et des wagons)	Wurtemberg 1903	Odeur faible	900-940	E : 40-50 H : 25-45	—	E — 5° au-dessus de 10 millim. H — 20° au-dessus de 10 millim. H chauffé à 50° avant l'expérience	E au-dessus de 160 O H — au-dessus de 145 O	Jusqu'à 0,3	Exempte d'eau, d'acides minéraux, de substances étrangères et de dépôt, soluble en un liquide limpide, brun clair dans la benzine à 0,67 — 0,70, sauf des traces ; non siccativ.
	Bade 1904	Pas trop foncée, transparente en couches minces	900-925	25-60	6-10	E fluide à — 5° H fluide à — 12°	Au-dessus de 150 O, point d'ignition au-dessus de 190	Jusqu'à 0,027	Huile minérale pure, soluble en un liquide clair dans la benzine à 0,70, exempte d'acides minéraux, au-dessus de 300° tout au plus, 6 volumes p. 100, résidu indistillable, tout au plus 7 vol. p. 100. Au bout de 24 heures, en couche mince, ni acidification, ni résinification.

Huile minérale de graissage E = huile d'été H = huile d'hiver (pour le graissage des locomotives et des wagons)	Pays d'empire 1903	900-940	E : 40-60 H : 25-45	7-10 4,5-7,5	E — 5° au-dessus de 10 millim. H — 20° au-dessus de 10 millim.	E au-dessus de 160 O H au-dessus de 145 O	Exempte d'eau et de substances étrangères, non siccativ. solution dans la benzine à 0,67-0,70, claire, restant limpide.
	Prusse 1905	—	A indiquer dans l'offre	A indiquer dans l'offre pour 50 et 100°	—	Pas au-dessous de 200 l' (2)	Exempte d'eau, de matières étrangères et de dépôt, non siccativ, soluble en brun clair dans la benzine à 0,695 — 0,700 et le benzène et restant limpide (1).
Huiles pour cylindres (pour le graissage des cylindres à vapeur)	Bavière 1903	—	—	—	Mélange d'huile minérale de graissage et d'huile de colza.		Exempte d'eau, de matières étrangères et de dépôt, non siccativ, soluble en brun clair dans la benzine à 0,695 — 0,700 et le benzène et restant limpide (1).
	Saxe 1903	—	—	—	—	—	Huile minérale pure, exempte de résine, de goudron, d'eau; pas de dépôt; non décomposable au-dessus de 300°.
	Bade 1904	800-940	—	Au-dessus de 30 à 100° au-dessus de 3°	Fluide à + 150°	Au-dessus de 770 O	Huile minérale pure, exempte d'asphalte et de brai, soluble en un liquide clair dans la benzine; exposée 24 heures à 100° sur une plaque de laiton, ni acidification, ni résinification; en couche mince pas de particule solide.
Les conditions du Wurtemberg et des pays d'empire ne renferment aucunes stipulations particulières relativement aux huiles pour cylindres.							

(1) Quantité séparée, à la suite d'un chauffage de deux heures, à 200°, 0,2 p.100 au plus. — (2) Agitée pendant 5 minutes avec 100 volumes d'eau à 85°, il ne doit pas se produire d'émulsion. L'addition de matières grasses végétales et animales est permise; cependant, la quantité et leur nature doivent être indiquées dans l'offre.

Pour savoir si les huiles de graissage sont bien convenables pour l'usage auquel elles sont destinées, il est nécessaire d'effectuer, indépendamment de l'essai relatif à leur pureté, l'examen de leurs propriétés physiques, en déterminant notamment le poids spécifique, la viscosité, le point d'inflammabilité, le point d'ignition et le point de congélation. Le poids spécifique des huiles pour machines et des huiles pour wagons est généralement déterminé avec l'aréomètre (page 114), celui des huiles pour cylindres, à l'aide du picnomètre (page 115). La détermination de la viscosité des huiles pour machines a lieu ordinairement à 20 et à 50°, celle des huiles pour cylindres à 50 et à 108°. Le point d'inflammabilité est toujours effectué par un bureau d'essai de matériaux, dans l'appareil fermé de PENSKY-MARTENS, à moins qu'on ne demande spécialement l'essai au creuset ouvert.

Lors des déterminations relatives au point de congélation, il faut déterminer, suivant les conditions, pour les huiles pour wagons de chemins de fer, par exemple, la manière dont elles se comportent à un degré de froid préalablement fixé. Ou bien on doit fixer ces degrés entre ceux auxquels l'huile se solidifie (p. 171 et suivantes). L'essai a lieu en général avec les huiles pour machines dans le tube en U. Les huiles pour cylindres sont presque exclusivement examinées dans le tube à essais à 0°.

Indications complémentaires relatives à l'exécution de différents essais.

Relativement à la *détermination du poids spécifique* dans le picnomètre, nous ferons remarquer que cette détermination peut être effectuée beaucoup plus rapidement en employant le picnomètre contenant exactement 10 grammes d'eau, construit par le D^r GÖCKEL (Berlin) et avec lequel ce dernier livre en même temps une tare pour le vase vide muni d'un thermomètre. Une simple réflexion montre que le poids de l'huile remplissant le picnomètre, divisé par 10, indique directement le poids spécifique de l'huile.

Les dilatomètres employés pour les *déterminations* du coefficient de dilatation (page 120) sont également fournis tout faits par le D^r GÖCKEL.

XXIX. Propriétés de quelques huiles de graissage types, consacrées par l'usage

TABLEAU XVII

Huiles pour moteurs à gaz¹.

Nos	Industrie dans laquelle elle donne de bons résultats	Viscosité à degré		Poids spécif. 15° × 10000	Point de solidification		Point d'inflammabilité Pensky-Martens degrés centigr.	Composition
		20	50		Degrés centigrades	Ascension dans le tube en U mm.		
1	Dans les ateliers de l'Etat pour moteurs de 2-8 chevaux	46,4	3,82	9 046	- 3 0	20 0	218	Huile minérale pour machines, pure
2	Dans les ateliers privés	33,3	5,8	9 050	-	-	200	Idem.
3	Dans les ateliers privés pour moteurs de 25-300 chevaux	43,5	3,40	9 016	-	-	201	Environ 5 p. 100 d'huile d'os ajoutés à de l'huile minérale pour machines
4	Dans les ateliers de l'Etat pour moteurs d'environ 150 chevaux	23,4	4,62	9 055	- 5 - 8,7	9 0	196	Huile minérale pour machines contenant environ 3 p. 100 d'huile d'os

¹ Servent pour le graissage des cylindres des moteurs à gaz.

TABLEAU XVIII

Huiles légères pour machines (huiles minérales pures)

Numéros	Désignation des échantillons	Viscosité à degr. centig.		Poids spécifique à 15° × 1000	Point de solidification		Point d'inflammation degrés centig. Pensky - Martens
		20	50		Degrés centigrades	Ascension dans le tube en U mm.	
1	Nobel II	12,3	2,97	9 000	— 15	au-dessus de 10	171
2	Bakuin	9,7	2,61	8 956	— 15	au-dessus de 10	144
3	Huile américaine pour machines	16,9	3,89	8 730	× 3 0	au-dessus de 30 1	215
4	Huile pour machines (employée avantageusement dans les manufactures de l'Etat pour machines de 90 chevaux et dynamos de 60 KW).	23,8	4,51	9 037	—	—	179

TABLEAU XIX

Huiles lourdes pour machines (huiles minérales russes pures)

Numéros	Viscosité à degrés centigr.		Poids spécifique à 15° × 10 000	Point de solidification		Point d'inflammabilité Pensky-Martens
	20	50		Degrés centigrades	Ascension dans le tube en U millimètres	
1 (Employée avantageusement dans les ateliers de l'Etat)	45,1	6,6	9 080	— 10 — 12	11 0	193
2	37,8	6,0	9 092	— 12 — 15 — 20	18 5 0	201
3	50,9	7,5	9 070	— 10 — 12 — 15	15 10 0	198
4 (Nobel I)	—	6,6	9 069	— 10 — 12 — 15	9 5 0	213

TABLEAU XX
Huiles pour cylindres à vapeur

Numéros	Industrie dans laquelle elle donne de bons résultats	Viscosité à degrés centigrades		Point d'infiammabilité Pensky-Martens Degrés centigrades	Point d'ignition Degrés centigrades	Composition	
		50	100				
1	Dans ateliers de l'Etat, avec vapeur saturée à 8 atmosphères	41,3	4,99	9072	267	—	Huile minérale à cylindres, pure
2	Idem dans industrie privée	—	4,04	9030	263	342	Huile minérale à cylindres, contenant environ 5 % d'huile d'os
3	Dans ateliers de l'Etat, avec vapeur surchauffée à 260°	29,3	4,26	9015	266	—	Huile minérale à cylindres, contenant environ 10 % d'huile d'os
	Idem avec vapeur surchauffée à 200°	59,2	6,80	9078	293	386	Huile minérale à cylindres, pure

TABLEAU XXI
Huiles pour compresseurs

Numéros		Viscosité à degrés centigrades			Point d'infiammabilité Pensky-Martens Degrés centigrades	Point de solidification		Point d'infiammabilité degrés centigrades Pensky-Martens
		20	50	100		Degrés centigr.	Consistance	
1	Pour machines à glace	4,5 à 15	1,86 à 2,05	—	8850 à 8989	— 21	Très fluide	Au-dessus de 145
2	Pour compresseurs d'air (1)			2,99 à 3,77	8870 à 8917	—	—	Au-dessus de 270 (creuset)
3				0	8094 à 8994	—	Non fluide	Au-dessus de 200

¹ Pour les machines à comprimer l'air, dont les cylindres ne travaillent

XXX. Changements subis par les huiles lubrifiantes à l'usage.

a. Essai des huiles de graissage régénérées. — Les huiles employées pour le graissage des organes des machines marchant à froid sont fréquemment recueillies après l'usage et réemployées après une épuration plus ou moins complète.

On est souvent appelé à déterminer jusqu'à quel point ces huiles équivalent à la matière primitivement employée et jusqu'à quel degré elle peut encore remplir les conditions exigées.

Les huiles qui ont été employées et celles qui ne l'ont pas été présentent généralement entre elles extérieurement certaines différences. Les huiles ayant servi sont quelquefois plus foncées, en outre elles contiennent fréquemment un peu d'eau et des impuretés mécaniques, souvent dans la proportion de plusieurs unités p. 100. Lorsqu'elles ne renferment que de petites quantités de substances dont il vient d'être question, leur essai peut être effectué exactement comme il a été indiqué pour l'huile brute. Autrement, il faut tout d'abord séparer l'eau et les impuretés mécaniques par un chauffage prolongé au bain de sel bouillant, puis filtrer l'huile rassemblée à la surface de la masse liquide en se servant d'un entonnoir à eau chaude et éventuellement en procédant à une dessiccation subséquente par le chlorure de calcium.

Lors de l'examen d'huiles contenant des matières grasses, par exemple, d'huiles pour cylindres ayant servi, il ne faut pas oublier qu'elles peuvent contenir un acide libre, pouvant provenir de la décomposition d'une matière grasse neutre, il faut aussi songer aux savons et aux substances asphaltiques.

Le poids spécifique et la viscosité des huiles sont un peu accrus par l'usage, par suite de la volatilisation des éléments les plus lé-

pas avec des *soupapes automatiques*, on emploie des huiles très fluides (comme dans les machines à glace à ammoniac), parce qu'ici la matière lubrifiante n'est employée que sur les parois refroidies du cylindre, les soupapes elles-mêmes n'ayant pas besoin d'un graissage particulier. — Pour les *compresseurs à tiroir*, on emploie des huiles visqueuses avec point d'inflammabilité élevé, parce que le frottement des tiroirs peut produire de hautes températures, et par suite l'inflammation de l'huile, et parce que les huiles très fluides sont projetées au loin par la grande vitesse de l'air.

gers. Une huile minérale pour cylindres du poids spécifique de 0,8992 et de 29,4 de viscosité à 50° avait, après avoir été employée une fois et ensuite purifiée au moyen d'un séparateur de FRIESDORF :

Un poids spécifique de	0,9025
Une viscosité de.	31,1

et après un nouvel emploi et une nouvelle épuration :

Un poids spécifique de	0,9118
Une viscosité de.	32,8

En comparant les propriétés des huiles employées et des huiles non employées, il faut déterminer exactement si l'huile employée dont il s'agit d'examiner les propriétés ne provient réellement que de l'huile primitive en question ou si des huiles étrangères ou anciennes n'ont pas toujours altéré la pureté de l'échantillon.

6. *Résidus de chemises de tiroirs de machines à vapeur, de cylindres de compresseurs, etc.* — On a souvent à examiner des résidus durs, analogues au brai, renfermant dans leur masse de petites quantités de matières plus molles, que l'on rencontre dans les chemises des tiroirs des pompes à tiroirs, les cylindres à vapeur de machines à vapeur surchauffée ou dans les cylindres des compresseurs. La découverte de ces résidus, qui se rencontrent souvent en très grande quantité, est parfois précédée d'explosions lorsque de l'air comprimé arrive au contact de l'huile lubrifiante, par conséquent lorsqu'une oxydation intense subite est rendue possible¹. Les fournisseurs des huiles sont souvent, mais à tort, rendus responsables des explosions et de la formation de résidus. Nous allons donner dans ce qui suit quelques exemples relatifs à l'examen de pareils résidus.

¹ Dans un cas — il s'agissait d'une barre à mine actionnée par l'air comprimé dans une mine — on avait employé accessoirement, à la place d'huile d'olive, de l'huile de colza pour le graissage du cylindre compresseur. Il se produisit une explosion et deux ouvriers furent intoxiqués par les produits gazeux de la décomposition (oxyde de carbone, acide carbonique), qui firent irruption dans le puits où ils travaillaient. L'un de ces ouvriers succomba, et ce fut l'oxyde de carbone qui occasionna sa mort (*Zeitschrift f. d. Berg-Hütten-u. Salinenwesen*, 1900, p. 178). D'après les expériences d'ENGLER sur la décomposition des matières grasses (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1889, 592), la formation d'oxyde de carbone aux dépens de ces matières peut être le résultat d'un fort échauffement.

1. Le *résidu a* ressemble à du brai, il a été trouvé dans le cylindre compresseur d'une machine à extraction actionnée par l'air ; la partie molle contient 51 p. 100 de matières solubles dans la benzine, 54 p. 100 solubles dans le benzène ; dans la partie dure il y a 29 p. 100 de substances foncées se dissolvant dans la benzine et 34 p. 100 solubles dans le benzène.

Les portions solubles dans la benzine sont formées d'huile noir brun, visqueuse, et il en est de même des portions solubles dans le benzène ; la portion soluble dans le benzène était une poudre non homogène à gros grains. Les analyses élémentaires des huiles primitives, ainsi que celles des composants du résidu (tableau XXIV) montrent nettement que ce dernier est le résultat d'une oxydation intense de l'huile, de laquelle finalement une partie est passée dans des combinaisons insolubles, en absorbant des particules de la surface du cylindre compresseur. L'huile primitivement vert grisâtre et rouge par transparence est devenue plus riche en oxygène et foncée par suite de son oxydation dans le cylindre compresseur.

Un échantillon de l'huile primitive chauffé pendant trois jours consécutifs, avec de la vapeur à 10 atmosphères de tension, dans un état de très grande division (dans des tubes capillaires), au milieu d'une atmosphère d'oxygène, prit une couleur foncée et n'entra plus entièrement en dissolution dans la benzine. Sur les parois intérieures des tubes capillaires, on remarquait des dépôts bruns épais. Les parties insolubles présentaient les propriétés de l'asphalte.

L'huile primitive offrait les propriétés suivantes : Poids spécifique à 20° : 0,8861. Viscosité d'après ENGLER à 100° : 3,94. Point d'inflammabilité (PENSKY) : 273°. Teneur en acide : 0. Non fluide à : 0°. Teneur en matière grasse saponifiable : 3 p. 100. Soluble dans la benzine en un liquide clair. Chauffée en couche mince à 110°, pendant 37 heures, elle demeure inaltérée.

L'huile chauffée pendant six heures dans un autoclave, en présence de vapeur d'eau (10 atmosphères) et avec plaque de fonte carrée de 4 millimètres d'épaisseur et de 30 millimètres de côté plongeant dans l'huile, ne présente au bout de ce temps qu'une teneur en acide seulement égale à 0,28, calculée en indice d'acide et le changement de poids de la plaque ne s'élevait qu'à 0,6 milligrammes, il était par conséquent extrêmement faible.

TABLEAU XXII

Analyse élémentaire de l'huile primitive et du résidu a trouvé dans le cylindre compresseur

	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100	Oxygène p. 100 calculé par différence	Soufre p. 100	Cendre p. 100
Huile primitive	83,9	13,4	2,52	0,18	Traces
Partie du résidu soluble dans la benzine de pétrole.	82,6	13,1	4,1	—	Idem
Partie du résidu soluble dans le benzène	82,5	12,8	4,57	0,13	Idem
Partie insoluble dans le benzène {	du résidu mixte des parties dure et molle.	70,2	7,5	> 15	—
	de la masse dure du résidu . . .	67,4	7,1	> 20	0,60
					4,05 composée principalement de peroxyde de fer avec peu de gangue

2. Le *résidu b* s'est également formé dans une machine à comprimer l'air, et il représente une masse en partie dure, en partie molle, offrant l'odeur d'une substance carbonisée.

L'huile minérale pour cylindres ayant servi est vert jaunâtre, rouge à la lumière réfractée, peu transparente ; outre l'huile pure, elle ne contient que de petites quantités d'huile de pieds de bœuf, elle s'enflamme à 253° (PENSKY) et sa teneur en acide = 0.

Du résidu *b*, il se dissout des portions brun noir, de consistance huileuse, très peu odorantes, 35 p. 100 dans la benzine de pétrole bouillant jusqu'à 50°, 38 p. 100 dans le benzène.

La partie insoluble broyée constitue une poudre noire offrant l'aspect d'asphalte pulvérisé ; elle contient du peroxyde de fer et des substances charbonneuses.

Les parties dissoutes et l'huile primitive offrent la composition élémentaire suivante, (tableau XXIII, p. 258).

Essai qualitatif préliminaire : Traces de soufre dans l'huile et

dans les parties solubles du résidu. Il n'y a d'azote dans aucune de ces substances.

TABLEAU XXIII
Analyse élémentaire

	Carbone p. 100		Hydrogène p. 100		Oxygène p. 100 calculé par différence	Cendre p. 100
	Valeurs extrêmes	Moyennes	Valeurs extrêmes	Moyennes		
Huile primitive	83,7 83,6	83,7	12,0 11,9	12,0	4,3	—
Partie du résidu soluble dans la benzine	(81,8) 89,6	(52,7) 83,6	11,5 11,7	11,6	5,7	0,3
Partie du résidu soluble dans le benzène	83,5 83,4	83,5	11,5 11,6	11,6	4,9	—

Le résidu *b* se serait donc aussi formé aux dépens de l'huile employée pour le graissage, par suite de décomposition et d'absorption d'oxygène.

3. Le résidu *c* est noir foncé, brillant, partie dur, partie mou et visqueux ; il a une odeur faible et indéterminée ; il a été trouvé dans le couvercle d'un tiroir de piston.

L'huile lubrifiante employée est de l'huile minérale pure du type des huiles à cylindres américaines vert grisâtre ; son point d'inflammabilité est à 280° (PENSKY).

Du résidu il se dissolvait 45 p. 100 dans la benzine légère bouillant jusqu'à 50°. Le benzène dissolvait encore 7,5 p. 100 de masse visqueuse noir brun, demi solide. La solution dans le benzène contenait une huile brun foncé, très visqueuse.

Le résidu, ne se dissolvant ni dans la benzine, ni dans le benzène, est grossièrement granuleux, d'un noir brillant, un peu feuilleté et donne 0,9 p. 100 de cendre, formée principalement de peroxyde de fer.

Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés dans le tableau suivant (XXIV).

Il y a des traces de soufre dans l'huile et dans le résidu, mais ni l'huile, ni le résidu ne contiennent d'azote.

TABLEAU XXIV
Analyse élémentaire

Matières	Carbone p. 100		Hydrogène p. 100		Oxygène p. 100
	Valeurs extrêmes	Moyenne	Valeurs extrêmes	Moyenne	Calculé par différence
Huile primitive.	85,4 85,4	85,4	13,2 13,4	13,3	1,3
Partie du résidu soluble dans la benzine de pétrole (bouillant jusqu'à 50° C.). . . .	85,2 85,4	85,3	13,3 13,1	13,2	1,5

On peut aussi admettre que le résidu *c* s'est produit de la même manière que les résidus *a* et *b*.

Cinq autres résidus, qui avaient été trouvés dans des cylindres de machines à vapeur surchauffée, dans un cylindre d'une machine à basse pression, sur le piston de locomobiles-compound, etc., offraient une composition analogue à celle des résidus étudiés précédemment, c'est-à-dire qu'ils contenaient jusqu'à 15 p. 100 d'huile peu altérée, soluble dans la benzine, de petites quantités d'asphalte solubles, dans le benzène et de grandes quantités insolubles dans cet hydrocarbure, enfin de grandes quantités (8—50 p. 100) de fines paillettes de fer et d'autres impuretés mécaniques.

D'après cela, des résidus solides noirs se forment (en absorbant des particules des parois des cylindres, etc.) dans les cylindres des compresseurs, les cylindres à vapeur et les tiroirs, non seulement avec les huiles pour cylindres qui, en tant que résidus de distillation, offrent une coloration foncée due à de l'asphalte dissous, mais encore avec des huiles pour cylindres de couleur claire, distillées et complètement exemptes d'asphalte. Comme les huiles qui se trouvaient à côté des formations résiduelles offrent relativement au point d'inflammabilité, à la teneur en matière grasse saponifiable, etc., de très notables différences, mais pour le reste ressembleraient encore sans exception aux huiles pour cylindres normales, il ne faut pas attribuer à des propriétés particulières des huiles pour cylindres la cause de la formation des résidus. Toutes les huiles pour

cylindres normales devraient plutôt pouvoir former des résidus et donner lieu par suite à des explosions, lorsque se produisent avec une intensité suffisante les conditions d'oxydation et d'échauffement, que ce soit, par exemple, dans des cylindres de compresseurs par une pression et un chauffage trop intenses de l'air, ou dans des cylindres à vapeur par suite d'inégalités ou d'autres perturbations mécaniques dans le fonctionnement régulier du graissage, par un graissage insuffisant et l'introduction de parcelles de sable dans la machine. Il est à remarquer que la plupart des résidus proviennent de cylindres de machines, qui sont actionnées par la vapeur surchauffée ou l'air comprimé.

c. Essai de l'eau de condensation. — On s'efforce, afin d'épargner du travail, de la matière et de ménager la chaudière, d'utiliser pour l'alimentation de celle-ci l'eau obtenue par la condensation de la vapeur, qui, dans le cylindre, a déjà agi sur le piston. Cette eau est réchauffée et elle ne contient aucune des matières qui donnent naissance aux incrustations, puisque c'est en quelque sorte de l'eau distillée. Mais comme dans l'état où elle se trouve avant d'avoir subi aucune épuration, elle contient en général des particules de l'huile employée pour le graissage des cylindres, particules qui ont été entraînées par la vapeur, elle en est dépouillée au moyen de dispositifs de filtration appropriés. Mais souvent on se demande si ces dispositifs travaillent convenablement, ou si l'eau filtrée est suffisamment débarrassée d'huile ou bien encore si l'huile entraînée ne peut pas attaquer les parois de la chaudière. Pour répondre à ces différentes questions, on agite avec précaution une quantité de l'eau de condensation à essayer dans un entonnoir à séparation, avec un quart de litre d'éther éthylique ou d'éther de pétrole, une quantité aussi grande que possible (environ 1—2 litres) de l'eau de condensation à essayer, dont on a d'abord examiné les caractères extérieurs. La quantité d'huile passée dans la solution éthérée permet de se rendre exactement compte de la teneur en huile de l'eau de condensation. D'après sa quantité, sa teneur en acide et ses autres propriétés, on peut, en se basant sur ce qui a été dit à la page 216, tirer une conclusion relativement à la possibilité de l'attaque des parois de la chaudière.

J. EXAMEN DES GRAISSES CONSISTANTES

I. Généralités sur les différentes sortes de graisses consistantes et sur leurs applications

Aux *graisses consistantes pour machines*, décrites p. 102, dont la plus importante est la *graisse tovote*, et aux graisses pour voitures, se rattachent les graisses *compound* pour machines marines; leur consistance varie entre celle du beurre et celle du suif, elles sont facilement émulsibles par l'eau et contiennent à côté de savons alcalins des parties presque ou complètement saponifiables. En outre de ces dernières, il faut encore mentionner les graisses suivantes ¹ :

La graisse pour enduire les *presse-étoupes*, qui sert à empêcher l'usure de ces derniers par la tige du piston ou du tiroir, dans les cylindres à vapeur, est constituée généralement par une graisse solide (suif) ou par un mélange d'une graisse solide avec de la cire, de l'huile et du suif.

Les *graisses pour cordages* ont pour but d'empêcher l'usure trop rapide des câbles sur les poulies, et de les préserver contre les intempéries atmosphériques. Elles sont généralement composées de graisses solides, cire, huile, suif, etc.

Les *graisses pour chaînes* de grues, d'ascenseurs, etc. ont une composition analogue aux précédentes.

Les *graisses pour laminoirs* sont des graisses consistantes employées pour les trains de laminoirs, en particulier pour le travail à chaud dans la métallurgie du fer; leur point de fusion doit être voisin de 100°. Elles se composent généralement de brai gras ou d'un mélange de brai gras et de brai de pétrole. La graisse de suint, pour laminoirs, est formée de suint partiellement saponifié, additionné ou non de résine ou d'huile de résine acide. On peut remplacer le suint par d'autres corps gras résiduels. Les *briquettes de vaseline*, qui servent également au graissage des laminoirs, sont formées principalement d'huile minérale et de savon de soude; elles sont plus dures que les graisses consistantes pour machines. Comme ad-

¹ KENLER, *Die Fabrikation der Schmiermittel*, Mannheim, 1897.

ditions aux graisses saponifiables, on choisit autant que possible des graisses à point de fusion élevé.

Les *graisses pour engrenages* sont généralement constituées par un mélange de graphite et de suif fondu, avec addition éventuelle de différentes huiles, de goudron, de résine, de cire, de paraffine et de cérésine. On utilise fréquemment les graisses tovote pour lubrifier les engrenages.

Les *graisses pour courroies* ont pour but d'entretenir la souplesse des transmissions, on les applique généralement sur le côté extérieur de la courroie. D'après KUNKLER, on prépare ces graisses avec des huiles de poissons additionnées d'une graisse solide (suif, suint, cire), de manière à obtenir une graisse molle.

Les *graisses adhésives*, pour courroies, sont essentiellement différentes des précédentes, elles servent à empêcher le glissement de la courroie sur la poulie. Outre les corps gras nommés précédemment, on y rencontre de la résine, de l'huile de résine, du suint, etc., sans qu'il existe de règle bien établie pour leur composition.

II. Essai des graisses consistantes

Il est impossible de donner une fois pour toutes une méthode générale d'analyse, convenant pour toutes les graisses consistantes.

Pour l'examen de ces matières, les points suivants sont particulièrement importants :

- a. *Caractères extérieurs* ;
- b. *Point de goutte* ;
- c. *Essai qualitatif préalable* sur la composition ;
- d. *Déterminations quantitatives* :
 1. Acides gras libres ;
 2. Teneur en savon ;
 3. Insaponifiable (huile minérale, huile de résine, huile de laine, etc.) ;
 4. Eau ;
 5. Matières accessoires, comme la glycérine, qui accompagne toujours en faible quantité les graisses consistantes et qui provient de la saponification lors de la préparation de la

graisse, la nitrobenzine et la nitronaphtaline (utilisées pour parfumer ou masquer les huiles minérales), que l'on ne détermine que dans les analyses très complètes.

6. Chaux libre, provenant d'une saponification incomplète.

7. Impuretés étrangères et additions.

a. Caractères extérieurs. — Ils permettent déjà dans une certaine mesure de juger la qualité. Une graisse consistante pour machines ou voitures, bien préparée, doit être parfaitement homogène en tous points, aussi bien au point de vue de la consistance que de la couleur; sa consistance doit être comprise entre celle du saindoux et celle du beurre. L'odeur trahit souvent l'addition d'huile de résine, d'huile de goudron, de nitrobenzine, etc. Les graisses de couleur jaune clair jusqu'à celles de couleur brune ou jaune rouge sont préférées aux graisses foncées.

b. Point de goutte. — Le point de goutte est adopté en première ligne dans le commerce — *ceteris paribus* — pour juger la qualité, car les produits en question ne possèdent pas généralement un point de fusion bien tranché.

Le point de goutte est déterminé également à la place du point de solidification ou du point de fusion, pour l'essai d'autres corps gras, paraffine, cérésine, etc. Les plus usités des procédés de détermination du point de goutte, souvent très différents les uns des autres dans la définition, seront décrits plus loin. Le plus recommandable paraît être celui de UBBELOHDE. Dans le procédé modifié de POUL ou celui de FINKENER, on plonge la boule d'un thermomètre à mercure (POUL), ou l'extrémité d'une baguette de verre (FINKENER), dans la substance à examiner, et en chauffant doucement, on détermine, soit le point où la boule du thermomètre devient visible (POUL), soit le point où la première goutte s'écoule, en chauffant progressivement au bain d'air la paraffine ou la matière grasse (procédé modifié de POUL ou de FINKENER).

1. Procédé de Pohl. — Dans le procédé de POUL, modifié pour graisses consistantes, la matière est portée sur le réservoir du thermomètre, soit en plongeant rapidement ce dernier dans la

masse fondue, soit, comme cela est nécessaire, dans la plupart des graisses consistantes, en rayant la masse à la température de la chambre.

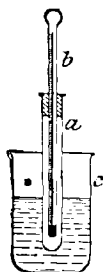


Fig. 111. — Appareil de Pohl pour la détermination du point de goutte des graisses consistantes.

Le thermomètre est fixé au moyen d'un bouchon dans un tube à essais de 13-20 millimètres de diamètre (fig. 111), et chauffé lentement au bain-marie dans un gobelet de verre. Les sources d'erreur résident dans la forme indéterminée du réservoir du thermomètre, la quantité indéterminée de graisse, la vitesse du chauffage, etc.

2. *Procédé Finkener.* — Quelques-unes des causes d'erreur sont évitées dans le procédé de FINKENER adopté par la douane pour différencier la cérésine et la paraffine.

Dans ce procédé, on se sert d'une baguette de verre, de 3 millimètres de diamètre, rodée plan à la partie inférieure, que l'on plonge deux fois verticalement de 10 millimètres pendant 1 seconde à 3 minutes d'intervalle, dans la masse fondue au bain marie. Les baguettes sont ensuite disposées dans un tube à essais de 3 centimètres de diamètre, de la manière indiquée dans la figure 112. Le réservoir du thermomètre et l'extrémité des baguettes sont à la même hauteur et également éloignés de la paroi du tube. On chauffe dans un grand bain-marie de 2 litres de capacité, en réglant à 1° par minute l'élévation de la température.

Cette méthode, même lorsqu'on en suit les prescriptions avec soin, donne encore des différences allant jusqu'à 1°,5 pour des essais consécutifs avec la cérésine et la paraffine, et pouvant atteindre même jusqu'à 5°¹, par suite des variations dans les quantités de matière retenue pendant le trempage.

3. *Procédé de Ubbelohde.* — UBBELOHDE désigne comme « point de goutte véritable » la température exacte à laquelle une goutte de la matière à examiner s'écoule par son propre poids d'une masse uniformément chauffée, sans que la quantité ou le poids de la matière en expérience (dans différents essais) influent sur le degré de

¹ HOLDE, *Mitteilungen*, 1899, et UBBELOHDE, *Mitteilungen*, 1904.

ce point de goutte. On peut déterminer ce point facilement avec l'appareil décrit plus loin, et en outre, mais avec plus de difficultés, au moyen du procédé de FINKENER, d'après les considérations suivantes.

Les charges de matière, plus grandes ou plus petites, agissent sur la goutte de deux manières. Lorsque la quantité de matière est relativement faible, la masse fondue par un chauffage progressif doit atteindre un frottement interne très faible, c'est-à-dire devenir très liquide, donc être à une température relativement trop élevée, avant que la goutte puisse se former et tomber. Dans ce cas, on observera un point de goutte trop élevé, comme les essais l'indiquent d'ailleurs.

Dans le cas d'une grande charge, le poids élevé de la masse pâteuse, incomplètement fondue, entraîne à une température relativement trop basse une goutte assez grosse de matière insuffisamment fondue. Le point de goutte est alors trop bas.

Dans les deux cas, la goutte est grosse par rapport à la quantité de la couche de matière, le quotient $\frac{\text{poids de la matière}}{\text{poids de la goutte}}$ est donc relativement petit.

On s'approcherait davantage du vrai point de goutte, qui se trouve entre les deux cas considérés, en partant de l'un de ces cas extrêmes et en augmentant ou diminuant progressivement la goutte. Dans les deux séries, les quotients augmentent et atteignent un maximum, pour lequel l'une des séries se transforme en l'autre. Ce maximum est par conséquent le vrai point de goutte, indépendant de la masse, mais son obtention par ce procédé nécessiterait de nombreuses considérations sur la masse de la goutte et serait trop laborieux. On l'obtient plus rapidement à l'aide de l'appareil de UBBELOUDE qui permet d'éviter les erreurs des déterminations précédentes: l'incertitude de l'épaisseur de la couche ainsi que l'influence de la chute de la température et des différentes capacités calorifiques.

L'appareil (fig. 113) se compose d'une enveloppe cylindrique en

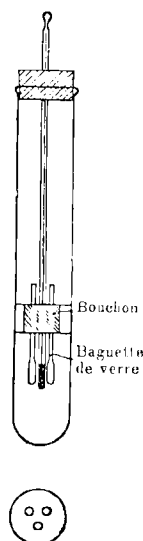


Fig. 112. — Appareil de Finkener pour la détermination du point de goutte des graisses consistantes.

métal *b*, reliant le thermomètre *a* avec la cupule de verre *e*. L'enveloppe *b* possède une petite couverture *c*; sa partie inférieure formant ressort porte la cupule cylindrique rodée de 10 millimètres de long et dont l'ouverture inférieure a 3 millimètres de large.

Le réservoir du thermomètre est équidistant des parois de la cupule; le bord supérieur de cette dernière se trouve à 2 millimètres environ au-dessus du réservoir.

La petite cupule de verre *e*, retirée de l'enveloppe, est remplie avec la matière à étudier, l'excès est enlevé et la surface est égalisée en haut et en bas; on l'introduit ensuite dans l'appareil parallèlement à son axe. Pour les matières solides (paraffine, cérésine, etc.) qui détermineraient facilement des ruptures, lorsqu'on y enfonce l'appareil, on les introduit à l'état fondu dans la cupule placée sur une plaque de verre; avant complète solidification, on y enfonce l'appareil de haut en bas. La petite cupule *e* pénètre dans l'enveloppe métallique jusqu'à sa rencontre avec les trois tiges d'arrêt *d*. L'appareil est alors fixé au moyen d'un bouchon dans un tube à essais d'environ 4 centimètres de diamètre et chauffé dans un bain-marie de 3 litres (placé sur une toile métallique à l'amiante), comme dans le procédé FINKNER et de manière que l'élévation de température soit de 1° par minute. La température à laquelle la première goutte s'écoule, est admise comme point de goutte.

Par suite de la chute de la température du côté extérieur de la couche de corps gras jusqu'au réservoir du thermomètre, la couche de corps gras est portée à une température un peu plus élevée que celle qu'indique le thermomètre; en conséquence, l'expérience indique d'apporter une correction de + 0°,3, souvent négligeable en pratique.

Différentes méthodes ont été imaginées en vue de la détermination du *point de fusion* des graisses consistantes; telles

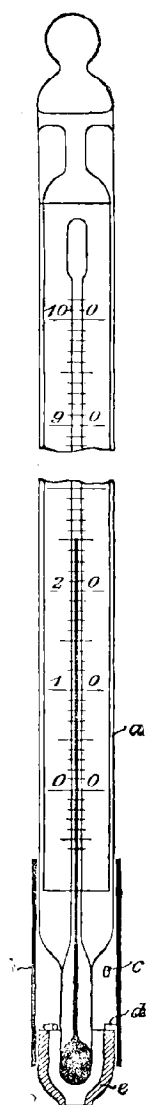


Fig. 113. — Appareil de Ubbelohde pour la détermination du point de goutte.

sont, par exemple, les méthodes acoustiques de LÖW, de F. JEAN, de CHRISTOMANOS et de LIMBOURG, dans lesquelles, on emploie des appareils basés sur le principe suivant : Deux fils de platine reliés d'une part à une batterie de piles et de l'autre à une sonnerie électrique, sont plongés dans le corps gras solide, et quand celui-ci, chauffé au bain-marie ou d'une autre façon, est fondu, le circuit est fermé et la sonnerie retentit.

L'appareil de F. JEAN consiste essentiellement en un tube en U, dans lequel on introduit une quantité de corps gras suffisante pour remplir la courbure du tube. Deux fils de platine arrivant chacun dans une branche du tube pénètrent dans la matière grasse et sont reliés l'un à la sonnerie et l'autre à la source d'électricité. Dans l'une des branches du tube, on introduit un peu de mercure et l'appareil ainsi disposé ayant été placé dans un bain-marie, on le chauffe doucement. Quand le corps gras fond, le mercure traverse la couche de matière grasse et descend dans la courbure du tube où il ferme le circuit.

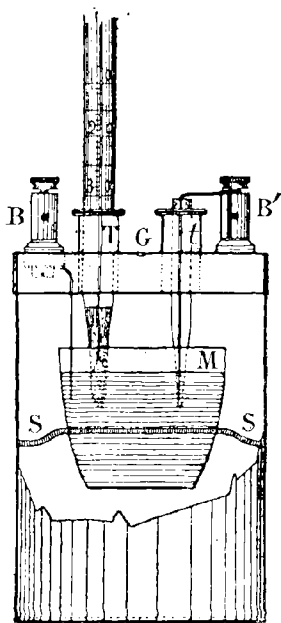


Fig. 114. — Appareil de Limbourg pour la détermination du point de fusion des graisses consistantes.

L'appareil de H. LIMBOURG¹ (fig. 114) se compose d'un bain d'air formé par une boîte cylindrique en nickel ou en cuivre, de 60 centimètres de diamètre sur 90 de hauteur ; à 45 centimètres du fond, se trouve un petit support S, destiné à soutenir une cuvette M, remplie de mercure ; le couvercle de la boîte porte, de chaque côté une borne électrique B, B' ; la première de ces bornes B est reliée par un fil de nickel au bain de mercure, et la seconde B' au fil du tube capillaire, dont il sera question plus loin ; ce couvercle porte aussi, vers le centre, deux tubulures, dont l'une sert au passage d'un thermomètre T, plongeant dans le bain de mercure ; dans l'autre, passe un tube capillaire t, plongeant également dans le bain métal-

¹ *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, 1908, p. 417.

lique ; il est en outre ménagé un trou d'air. Le tube capillaire *t* a une section d'environ 5 à 6 millimètres ; son extrémité est étirée.

Pour effectuer un essai, on introduit dans le tube capillaire, le corps gras dont on doit déterminer le point de fusion, et dans ce but on aspire la matière fondue dans la section capillaire du tube. Avant de laisser se figer la substance, on glisse dans le tube un fin fil de cuivre bien décapé ou un fil de platine jusqu'à 1 ou 2 millimètres de sa base. Le tube contenant la matière grasse solide est fixé dans une des tubulures de l'appareil au moyen d'un petit bouchon en caoutchouc.

L'appareil peut être chauffé au moyen d'une plaque chauffante, d'un bain-marie ou d'un brûleur muni d'une couronne. Lorsque la fusion de la matière grasse est complète, la pression du mercure déplace le corps devenu fluide, et le mercure entrant en contact avec le fil du tube capillaire rétablit le courant électrique, qui actionne une sonnerie ; on lit alors la température de fusion.

Les méthodes de F. JEAN et de H. LIMBOURG, de même que celles de CHRISTOMANOS et de LÖW ne peuvent être employées qu'exceptionnellement, à cause de leur grande complication, mais elles donnent des résultats très exacts.

c. Essai qualitatif préalable sur la composition. — Si la graisse donne une solution limpide dans la benzine ou dans l'éther, ce qui arrive rarement, et ne laisse pas de résidu après combustion sur la lame de platine, on est en présence d'éléments naturels des corps gras, éventuellement aussi d'addition de résine ou de cérésine, qui seront caractérisées d'après les indications données (p. 203 et 240) Des quantités notables d'eau déterminent un trouble dans la solution benzénique, trouble qui disparaît par addition d'alcool. Si la solution est complète dans la benzine, la graisse sera examinée comme il a été dit pour les graisses saponifiables, les cires et les huiles minérales de graissage.

Si la graisse est en partie insoluble dans la benzine, comme c'est le cas pour les graisses de voitures, les graisses consistantes pour machines et autres produits contenant des savons, on en dissout une prise d'essai dans un mélange chaud de 90 volumes de benzine et 10 volumes d'alcool absolu. La solution abandonnée au repos un moment

est filtrée chaude. La liqueur filtrée contient la graisse, le savon, l'huile minérale ; le résidu contient certaines impuretés, chaux libre, carbonat de chaux, ou des additions de spath pesant, kieselgur, graphite, etc., que l'on caractérise par les méthodes habituelles.

Dans le cas de graisses consistantes typiques, on déterminera quantitativement les éléments principaux et les impuretés de la manière suivante :

d. Détermination quantitative. 1. — Acides gras libres. — Cette détermination s'effectue, après que l'on s'est assuré, par agitation de la graisse avec de l'eau chaude, qu'elle ne contient pas d'acides minéraux libres, ou s'il y en a, après qu'on les a déterminés par titrage, suivant J. MARCUSOX, de la manière suivante :

5–10 grammes de graisse (pesés au trébuchet) sont chauffés un moment, au réfrigérant à reflux, dans un mélange neutralisé de 90 volumes de benzine (poids spécifique 0,70) et de 10 volumes d'alcool absolu. Les graisses non chargées artificiellement se dissolvent complètement, ou à peu près. Le résidu insoluble est filtré chaud et lavé. On ajoute à la solution 30 centimètres cubes d'alcool à 30 p. 100 et on titre, en agitant et réchauffant plusieurs fois, avec de la soude normale décime en présence de phénolphthaléine, jusqu'à ce que la couche alcoolique inférieure soit colorée en rose. Les deux couches se séparent très facilement à chaud. Avec une prise d'essai de 9,15 gr. de graisse et si l'on emploie une burette divisée en 50³ p. 100 ou indice d'acide, on peut lire immédiatement sur la burette, après le titrage, l'indice d'acide de la graisse.

Il est essentiel dans cette méthode d'employer un alcool dilué. Si l'on travaille avec de l'alcool à 96 p. 100 mélangé à de la benzine ou de l'éther, comme dans les procédés usuels de détermination de l'acidité dans les huiles claires de graissage, on obtient souvent alors de faux virages et des résultats incertains. La solution de soude ne reste pas fixée dans sa combinaison avec les acides libres, mais décompose aussi le savon de chaux. Les produits basiques qui prennent naissance (chaux vive ou savon basique) ne provoquent nettement le virage de la phénolphthaléine qu'en présence d'eau.

La méthode précédente n'est applicable que lorsque la graisse ne contient pas d'autres substances de nature non acide, attaquables

par la soude caustique. Par exemple, dans la graisse à souder, le chlorure de zinc qui y est contenu se transforme sous l'action de la soude caustique en hydrate de zinc, lequel ne communique plus une réaction alcaline à la liqueur, comme l'aurait fait la chaux caustique. Dans ce cas, on doit d'abord enlever, au moyen de l'eau, le chlorure de zinc de la solution de graisse dans la benzine et l'alcool. Sans cette précaution, on trouvera dans les graisses contenant du chlorure de zinc, mais exemptes d'acides libres, d'énormes quantités d'acides gras en titrant par la soude.

Il convient, en général, de toujours déterminer les bases avant de procéder au titrage des acides libres.

2. *Teneur en savon.* — La liqueur totale obtenue en 1 est agitée avec un excès d'acide chlorhydrique dilué, afin de décomposer le savon. La couche d'acide chlorhydrique ¹ est décantée. Après élimination des acides minéraux par lavage, on ajoute à la solution benzénique 20 centimètres cubes d'alcool absolu, de la phénolphthaléine et on titre. L'indice d'acide obtenu représente les acides libres trouvés en 1, plus les acides contenus sous forme de savon. En retranchant la valeur obtenue en 1, on aura les acides gras contenus à l'état de savon. Pour calculer la quantité de savon, on déterminera la nature de la base (chaux en général) dans l'extrait chlorhydrique préparé à chaud de la graisse, et le poids moléculaire M de l'acide gras combiné à la base.

La solution benzénique de la graisse décomposée par l'acide chlorhydrique est additionnée d'eau de manière à ramener l'alcool à 50 p. 100 et on agite avec de l'alcool à 50 p. 100. La solution alcoolique est agitée plusieurs fois avec de l'éther de pétrole et dans la solution purifiée de savon on sépare les acides gras de la manière habituelle ; on en détermine le poids moléculaire par titrage.

Exemple. Soit $M = 300$, le poids moléculaire de l'acide gras ; $S = 30$ l'indice d'acide, c'est-à-dire la quantité d'acide gras contenue à l'état de savon dans 1 gramme de graisse, la base du savon étant la

¹ Cette couche est souvent fortement colorée en rouge, par suite de l'addition de colorants organiques pour colorer la graisse. Dans ce cas, on répète l'opération jusqu'à ce que la liqueur soit claire. Avec les graisses non colorées, on se contente de faire deux fois ce traitement.

chaux. On calculera la quantité x de savon contenue dans 100 grammes de graisse d'après l'équation :

$$x : S = \frac{[40 + 2(M - 1)] \times 100}{\text{Savon de chaux}} : 112,3,$$

dans laquelle 40 représente le poids atomique de la chaux, et 112,3 = 2 molécules KOH correspondant à 1 molécule de savon de chaux.

$$x : 30 = 100. 638 : 112,3.$$

$x = 17,0$ gramme de savon de chaux dans 100 grammes de graisse.

Pour le savon de soude l'équation serait :

$$x : S = \frac{\text{Savon de soude}}{(23 + M - 1)} \times 100 : 56,13,$$

dans laquelle 23 est le poids atomique du sodium.

3. *Insaponifié et insaponifiable* (graisse neutre et huile minérale). — La solution benzénique, débarrassée de savon provenant de 2, est distillée pour enlever la benzine, le résidu = graisse neutre + huile minérale est pesé. La détermination de l'indice d'acide du résidu donne la teneur en graisse saponifiable (voy. p. 225), que l'on rapporte à la quantité initiale de graisse.

Si l'on veut caractériser les propriétés de la graisse saponifiable débarrassée d'huile minérale, la séparation d'après SPITZ et HÖNIC (p. 225) est nécessaire.

4. *Détermination de l'eau*. — L'ancien procédé, qui consiste à mélanger un poids connu de graisse avec de l'alcool, à chauffer jusqu'à disparition de la mousse et à peser après refroidissement, ne donne de bons résultats qu'en l'absence d'éléments volatils. Le procédé de MARCUSSEN, distillation avec du xylol, au bain d'huile (p. 10), est généralement employé.

Dans ce procédé, les teneurs en eau obtenues pour 6 graisses consistantes se trouvent entre 1 et 6,3 p. 100. La différence entre deux essais consécutifs avec la même graisse atteint 0—0,2 p. 100, tout au plus 0,35 p. 100. Dans l'ancien procédé, on obtenait des valeurs trop élevées de 0,5-2,2 p. 100, et parfois même encore plus grandes.

5. *Glycérine*. — La glycérine n'existe dans les graisses consistantes qu'en faible quantité (0,5—2 0/0), séparée par saponisation de la graisse ajoutée ; on ne la dose qu'exceptionnellement.

La détermination de la glycérine d'après BENEDIKT et ZSIGMONDY repose sur son oxydation en acide oxalique, par le permanganate en solution alcaline. Pour les graisses consistantes on opère de la manière suivante :

On décompose, par l'acide chlorhydrique dilué, une solution de 10 grammes de graisse dans la benzine, la liqueur chlorhydrique est versée sur un double filtre, afin de la clarifier complètement. On neutralise par la soude caustique et on ajoute encore 10 grammes de chaux caustique dans 300 centimètres cubes d'eau. On laisse couler ensuite, dans la liqueur froide que l'on agite, une solution de permanganate à 5 0/0, jusqu'à ce que la liqueur perde sa couleur verte, pour prendre une coloration bleue ou même noirâtre. Après une 1/2 heure de repos, on ajoute du peroxyde d'hydrogène, en évitant un trop grand excès, jusqu'à décoloration du liquide qui surnage le précipité. On remplit un ballon d'un litre jusqu'au trait de jauge, on en filtre 500 centimètres cubes, on fait bouillir 1/2 heure pour détruire le peroxyde d'hydrogène, on laisse refroidir jusqu'à environ 60° et on titre l'acide oxalique avec une solution normale décime de permanganate, en présence d'acide sulfurique.

2 molécules de permanganate correspondent à 1 molécule de glycérine.

6. *Chaux libre*. — On trouve de petites quantités de chaux libre provenant de la fabrication, dans beaucoup de graisses consistantes.

Recherche préliminaire de la chaux libre : On fait bouillir quelques grammes de graisse dans de l'alcool à 80 0/0 contenant de la phénolphtaléine. La coloration rouge provient habituellement de la chaux libre, rarement d'alcali libre.

Dosage : On chauffe au réfrigérant à reflux 10 grammes de graisse avec 50 centimètres cubes de benzine et 5 centimètres d'alcool pendant 1/4 d'heure ; l'insoluble est filtré et lavé complètement avec le mélange chaud benzine-alcool. Dans le résidu débarrassé de graisse et de savon, on dose la chaux par le procédé connu.

7. *Impuretés étrangères et additions.* — Les différentes charges, comme le gypse, le spath pesant, l'amidon, le talc, de même que le *graphite* ou le noir de fumée, restent insolubles dans le traitement avec le mélange benzine-alcool décrit en 6 et sont faciles à caractériser par les méthodes connues.

Les matières étrangères, solubles dans le mélange benzine-alcool, après distillation du dissolvant, et décomposition du savon calcique par l'acide chlorhydrique dilué, sont déterminées d'après les indications données p. 270 et suivantes.

Dans le tableau XXV (p. 274) sont donnés les résultats d'une série d'essais qualitatifs de graisses consistantes, avec la marche suivie dans chaque cas.

Voici avec plus de détails un exemple d'analyse d'une graisse pour sabots ou pour cuir :

La graisse avait l'apparence du saindoux, elle était noire, non fluorescente, avec une faible odeur de graisse d'os. La graisse extraite par l'éther de pétrole ou l'éther sulfurique avait la consistance du saindoux. Le résidu insoluble dans l'éther, rassemblé sur un filtre, s'élevait à 0,21 p. 100 ; il était d'un noir de suie, facilement combustible, insoluble dans l'alcool, dans les acides et les alcalis ; il a été considéré comme du noir de fumée.

La graisse extraite était difficilement soluble dans l'éther de pétrole. Des flocons solides restèrent en suspension dans l'éther de pétrole et la solution laissa déposer, par refroidissement, une huile épaisse jaunâtre, facilement soluble dans l'alcool à 90 p. 100. Les parties solides et difficilement solubles indiquent la présence de vaseline, le dépôt d'huile indique la présence d'huile de ricin. Les parties solides, difficilement solubles dans l'éther de pétrole, avaient l'apparence de la paraffine blanche. La graisse débarrassée du noir de fumée s'est laissée séparer par l'alcool chaud en un corps blanc peu fusible et une graisse molle. L'huile déposée de la solution dans l'éther de pétrole apparut, après lavage complet à l'éther de pétrole, comme une huile jaune, complètement saponifiable, présentant les mêmes solubilités que l'huile de ricin. L'indice de saponification (171) et les propriétés des acides gras de l'huile séparée par l'éther de pétrole correspondaient également à l'huile de ricin.

TABLEAU XXV
Indiquant la composition qualitative de quelques graisses constantes

Matières	Poids spécifique à 15°	Acidité SO ₃ p. 100	Marche de l'essai	Résultats de l'examen chimique	Remarques
Graisse consistante	0,930	0,03	Extraction de la graisse par la benzine et recherche, dans l'extrait, de l'huile grasse, de l'huile de résine, de la résine et de l'huile minérale. Le traitement du résidu par l'acide chlorhydrique sépare des acides gras; dans la solution chlorhydrique et dans les cendres de la graisse, présence de chaux et de traces de fer.	Présence d'une huile grasse (probablement de palme), d'huile minérale et de savon de chaux. Absence d'huile de résine et de charges.	—
Graisse consistante pour machines	0,897	0,06	Extraction à l'éther sulfurique, le reste comme en 1.	Présence d'une huile grasse (liquide), d'huile minérale et de savon de chaux. Absence de résine, d'huile de résine et de charges.	—
Graisse toyote	—	—	Comme en 2.	Présence d'huile grasse, d'huile minérale très fluorescente, riche en paraffine (analogue à l'huile de lignite) et de savon catéctique, faibles quantités de fer et d'alumine.	L'indice d'iode des acides gras séparés du savon est de 72
Graisse pour voitures et peigneuses	1,095	0,158	Comme l'odeur indique l'huile de résine, extraction par l'alcool, résidu inorganique (spath pesant). L'extrait alcoolique bouilli avec de l'acide chlorhydrique contient du calcium dans la solution chlorhydrique. L'huile résiduelle est lavée au carbonate de soude, dans la solution aqueuse, HCl précipite de la résine.	Présence d'huile de résine (car l'huile colore en rouge vif l'acide sulfurique 1,530), de résinate de chaux (soluble dans l'alcool et séparé en CaCl ₂ et résine, par addition d'HCl), de plus spath pesant. Absence d'huile minérale et d'huile grasse, car la solution dans l'alcool est complète.	Le poids spécifique élevé provient du spath pesant. Odeur d'huile de résine
Graisse adhésive pour transmissions	—	1,69	Un essai se dissout dans beaucoup d'éther. L'alcool extrait une huile rouge brun, offrant une odeur analogue à celle de l'huile de poisson. Résidu plus clair et plus consistant que la graisse primitive. Présence de nitrobenzine transformée par l'H ₂ naissant en aniline, cette dernière caractérisée par le chlorure de chaux.	Mélange de graisses solides et liquides, parfumées avec du nitrobenzène. Absence de savon, d'huile minérale, d'huile de goudron et de charge. Cendres 0,4 p. 100 environ.	Odeur d'essence d'amandes amères

L'insaponifiable (48,2 p. 100), séparé par la méthode de Spitz et Hönig, avait la consistance de la vaseline et était coloré en jaune. Avec l'alcool, on a pu extraire une faible quantité d'une substance huileuse de couleur jaune brun, donnant une coloration rouge violet avec la solution concentrée de potasse alcoolique (réaction de la nitronaphtaline). La présence de cholestérine ou de suif dans la graisse primitive doit être rejetée, étant données la faible quantité et les propriétés de la partie huileuse extraite par l'alcool de l'insaponifiable. Cependant, comme l'odeur du produit faisait prévoir la présence d'une huile animale, en dehors de l'huile de ricin, on a commencé par séparer cette dernière. Dans ce but, 5 grammes de graisse ont été traités par l'éther, puis agités à plusieurs reprises avec de l'alcool à 90 p. 100 (en tout, avec environ 30 centimètres cubes), on a obtenu ainsi 1,2 gramme d'huile, soit $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{5}$ de la graisse primitive. Le résidu de l'extraction par l'alcool a été traité par la potasse alcoolique bouillante, afin de saponifier les huiles grasses qui pouvaient exister. Les acides gras, obtenus après séparation de l'insaponifié et décomposition du savon, fondaient à 38° et possédaient l'odeur de la graisse d'os.

Finalement, on a encore reconnu, dans la graisse initiale et dans l'extrait alcoolique, la présence de nitronaphtaline, par sa transformation en naphtylamine et la réaction avec le chlorure ferrique.

La graisse examinée était par conséquent colorée par une petite quantité de carbone analogue à du noir de fumée, et formée de parties égales d'une graisse insaponifiable analogue à la vaseline et d'une graisse saponifiable. Cette dernière se composait d'une huile ayant les mêmes propriétés que l'huile de ricin, et d'une graisse riche en glycérides solides d'origine animale, à en juger d'après l'odeur des acides gras et celle de la graisse primitive. En outre des constituants précédents, la graisse contenait encore de la nitronaphtaline; cette dernière, ordinairement utilisée dans le commerce pour détruire la fluorescence, serait la cause du manque de fluorescence de la matière grasse. Des additions nuisibles ou de moindre valeur, comme la résine, l'huile de résine, l'eau, des matières solides, etc., n'ont pas été constatées. De même, il n'y a pas d'acides minéraux, mais seulement 0,26 p. 100 d'acides gras libres, calculés en SO^3 p. 100. Cette valeur correspond, en tenant compte de la quantité des matières grasses sa-

ponifiables contenues dans la graisse examinée, à la teneur en acides libres que l'on rencontre normalement dans la plupart des glycérides naturels.

Exemple.

a. Le point de goutte de la plupart des graisses consistantes oscille entre 75 et 83°, il est rarement au-dessous ou au-dessus de ces limites. La graisse commence à couler sur le réservoir thermométrique, habituellement de 4 à 3°, rarement 5°, au-dessous du point de goutte. Depuis quelque temps, on rencontre dans le commerce des graisses consistantes dont le point de goutte se trouve au-dessus de 93°, et même au-dessus de 120°.

b. La teneur en acides gras est généralement voisine de zéro.

c. La teneur en savon oscille pour les graisses consistantes typiques, entre 10 et 23 p. 100, et le plus fréquemment entre 12 et 16 p. 100

d. La teneur en eau varie généralement, pour les graisses consistantes, entre 2 et 6 p. 100, rarement au-dessous ou au-dessus de ces valeurs.

e. La teneur en graisse neutre saponifiable est généralement comprise entre 1 et 5 p. 100.

f. L'huile minérale est généralement présente dans la proportion de 78 à 81 p. 100.

TABLEAU XXVI

Conditions exigées par les tramways de Berlin pour les livraisons de graisses lubrifiantes

Designation de la graisse	Point de fusion Degrés centig.	Teneur en savon p. 100	Teneur en eau p. 100
Graisse consistante	90	22 25	Jusqu'à 4
» pour coussinets	95	18 20	Jusqu'à 4
» pour engrenages	60-65	Jusqu'à 15	—

K. HUILES MINÉRALES SOLUBLES OU ÉMULSIBLES

I. Préparation et emplois

Les huiles minérales dites solubles dans l'eau qui forment avec l'eau, soit des émulsions durables, soit des solutions claires ou sensiblement claires, ont acquis récemment une grande importance.

On les prépare en dissolvant, dans l'huile minérale, des savons ammoniacaux, sodiques ou potassiques, d'acide oleïque, d'acides gras sulfonés, d'acide résinique, d'acide naphénique, souvent avec addition simultanée d'ammoniaque, de benzine ou d'alcool, et dans quelques cas isolés (huiles BOLEG ¹), en oxydant avec l'oxygène de l'air. Les huiles formant une solution claire, ou presque claire, avec l'eau, doivent être considérées comme des solutions d'huile minérale dans une solution savonneuse.

Ces huiles, ou leurs mélanges avec de l'eau, sont employées dans les travaux de forage, de fraisage, de coupage ou de polissage (les solutions de savon fréquemment employées jusqu'ici dans le même but, mais non aussi commodes à préparer font plutôt rouiller le fer et la fonte), pour lubrifier la laine avant le filage, pour apprêter les draps dans l'industrie textile, pour l'arrosage des rues, afin de retenir les poussières, etc.

II. Pouvoir préservatif contre la rouille

Des plaques de fonte carrées de 30 × 30 millimètres et de 3 millimètres d'épaisseur, après un séjour de 3 semaines dans une solution de savon de graissage à 1—2 p. 100, employée autrefois pour le fraisage des métaux, perdent jusqu'à 18 milligrammes; dans un mélange de 2 à 5 tonnes d'huile de vaseline soluble avec 100 tonnes d'eau, la perte est seulement de 6 à 8 milligrammes. Les plaques d'acier ne sont pas encore attaquées après un séjour de 3 semaines dans le dernier mélange, tandis qu'elles avaient perdu 10—15 milligrammes dans la solution de savon, après l'enlevage du dépôt au papier buvard et lavage avec le mélange alcool-éther.

¹ Brevet allemand, n° 122431.

III. Point de solidification

L'addition des huiles solubles à l'eau abaisse le point de congélation de celle-ci, souvent de plusieurs degrés; un mélange de 80 parties d'eau et de 20 parties d'huile, par exemple, est encore liquide à -5° . Par suite de cette propriété, les huiles solubles sont employées à la place de la glycérine comme liquide de remplissage pour les presses hydrauliques et les conduites de pression aux basses températures, afin d'empêcher la congélation de l'eau.

IV. Pouvoir émulsif ou solubilité dans l'eau

Etant données les propriétés précédemment décrites, il est important de déterminer le pouvoir émulsif des huiles solubles ou leur solubilité dans l'eau. S'il ne s'agit, comme le cas est fréquent avec les huiles dites solubles, que d'huiles émulsionnées, il importe de déterminer la fixité de l'émulsion à 2—5 ou 10 p. 100, après un repos d'un ou plusieurs jours. Si l'huile est mal préparée, l'émulsion est naturellement peu durable. Dans les huiles contenant un savon ammoniacal, le savon se décompose lentement à l'air et le pouvoir émulsif diminue. Ces huiles doivent par suite être conservées dans des récipients bien fermés.

De même, si on chauffe ces huiles, ou si on les traite par des acides minéraux, l'ammoniaque se dégage ou se combine aux acides, et l'huile perd son pouvoir émulsif, par suite de la mise en liberté des acides gras.

V. Examen de la composition

a. **Teneur en matières volatiles** (eau, alcool, benzine). — La quantité d'eau seule est déterminée par distillation de 20 grammes d'huile additionnée de xylol et de grains de pierre ponce dans une fiole d'ERLENMEYER (p. 10). On trouve ainsi jusqu'à 50 p. 100 d'eau dans une huile paraissant limpide.

Le distillatum aqueux est fractionné à nouveau, et on recherche l'alcool dans les premières portions, par la réaction de l'iodoforme. Si l'on soupçonne la présence de benzine dans l'huile, on peut la mettre en évidence, après décomposition de l'huile par l'acide sulfu-

rique dilué, soit directement, soit après entraînement par la vapeur d'eau.

b. Acides organiques libres. — 1. *En l'absence d'ammoniaque* (facile à reconnaître à l'odeur en chauffant), les acides libres sont déterminés de la manière ordinaire, par titrage avec la soude alcoolique normale décime.

2. *En présence d'ammoniaque*, la soude, non seulement sature les acides libres, mais décompose ensuite le savon ammoniacal. Le virage de la phénolphthaléine ne se produit donc plus qu'après la décomposition totale du savon ammoniacal, et l'alcali employé correspond aux acides libres et à l'ammoniaque combinée.

Pour obtenir les acides libres, on déterminera l'ammoniaque par le procédé bien connu de la distillation, en chauffant 20—30 grammes d'huile avec de la soude caustique concentrée, recueillant l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique normal décime et titrant l'excès d'acide par la soude normale décime.

S'il n'y a pas d'autres bases que l'ammoniaque, on peut la titrer directement dans une émulsion aqueuse d'huile, au moyen d'acide chlorhydrique normal décime, en présence d'orange de méthyle.

L'acide correspondant à l'ammoniaque trouvée, calculé en indice d'acide, est retranché de la teneur en acides obtenue par titrage direct et calculée de la même manière. La différence donne les acides libres.

c. Les substances neutres insaponifiables sont séparées quantitativement, d'après SRTZ et HÖNIG (p. 224), en agitant l'huile avec de la benzine et de la soude alcoolique normale décime (alcool à 50 p. 100). L'huile neutre qui reste dans la solution benzénique est examinée de la manière ordinaire (p. 224 à 234), de façon à connaître la quantité et la nature de l'huile grasse, de l'huile minérale, de l'huile de résine, etc.

d. Teneur en savon. — 1. On peut doser la quantité de savon dans l'huile soluble de la même manière qu'on le fait pour l'huile minérale de graissage ou la graisse consistante (p. 222 à 270), lorsque le sa-

von est à base d'acide monobasique gras ou naphthénique et non d'acides gras sulfonés ou d'acides résiniques oxydés (huile BOLEG). Dans ce but, les acides gras totaux pesés, obtenus de la manière habituelle en décomposant par un acide minéral la liqueur alcaline provenant de **c**, sont titrés ; on retranche de cette somme la teneur en acides libres trouvée en **b** et on calcule la teneur en savon d'après la formule :

$$x : S = \frac{\text{Savon sodique}}{100 (23 + M - 1)} : 56,15$$

Si à côté du savon sodique il existe un savon ammoniacal, qui a été déterminé suivant **b**, on en tiendra également compte.

2. Si on est en présence de savons à base d'*acides gras sulfonés* ou d'*acides résiniques oxydés*, le titrage d'après **d,1** ne permet pas de connaître la quantité d'alcali combinée primitivement à ces acides. En effet, les acides sulfonés peuvent fixer un poids double d'alcali, dans le groupe carboxyle et dans le groupe sulfoné ; les acides résiniques oxydés contenus dans les *huiles BOLEG* fixent également un poids d'alcali notablement plus élevé que celui qui correspond à un acide monobasique. Dans ce cas, outre la quantité d'acide gras combiné F_s , différence entre les acides gras totaux obtenus en **d,1** et les acides primitivement libres, il faut calculer la quantité totale d'alcali A combiné à l'acide gras, en calcinant et transformant par le calcul le carbonate obtenu en métal. La quantité du savon contenu primitivement dans l'huile est alors la somme $A + F_s$.

Exemple pour d,2.

Supposons qu'à l'acide libre présent F_l corresponde un indice d'acide $S = 10$, qu'aux acides libres et combinés, séparés en **c**, et pesant 15 grammes, corresponde un indice d'acide $S_1 = 30$.

La quantité d'acides libres est donc de $\frac{15 \cdot 10}{30} = 5$ grammes et $F_s = 10$ grammes.

Si, en outre, le poids d'alcali calculé en métal est de 2 grammes, la teneur en savon sera $10 + 2 = 12$ grammes environ.

Pour savoir si l'on doit employer le procédé simple de titrage **d,1**, ou le procédé gravimétrique relativement compliqué **d,2**, il est na-

tuellement nécessaire, avant d'appliquer l'un ou l'autre des procédés, de déterminer la nature des acides gras séparés : acide oléique, acide résinique, ou acide gras sulfoné.

Remarquons tout de suite que l'acide oléique est liquide, de densité < 1 , que son indice d'iode est 90 et son poids moléculaire 282.

Les acides gras sulfonés ont une forte teneur en soufre, laissent déposer une huile lourde, dès qu'on acidule leur solution par un acide minéral et donnent d'eux-mêmes, sans addition d'alcali, des émulsions persistantes. — Les acides résiniques sont poisseux, ou très épais et collants, de densité > 1 .

Dans une huile soluble, formant émulsion avec l'eau, mais sans se dissoudre complètement, employée comme huile à forer, on a trouvé 78 p. 100 d'huile minérale claire, 9,8 p. 100 d'acides gras dont 9,4 p. 100 combinés à des bases et 0,8 p. 100 libres, ainsi que 44,4 p. 100 de matières volatiles au-dessous de 200° (benzine et alcool).

L. PARAFFINE BRUTE OU MASSES PARAFFINEUSES DU PÉTROLE BRUT

I. Généralités sur la production, l'emploi, etc.

La paraffine brute se présente en masses solides, souvent en écailles, et plus ou moins colorée par l'huile qui y adhère encore ; on l'extrait à la presse des huiles à paraffine provenant de la distillation du naphte, du goudron de lignite ou autres matières bitumineuses. C'est la matière première pour la fabrication des bougies de paraffine. La paraffine brute est raffinée et transformée en bougies, soit sur le lieu de sa production, soit par d'autres fabriques qui l'achètent dans ce but. Elle ne se dissout qu'en minimes quantités dans l'alcool absolu froid.

Les paraffines brutes qui servent à la fabrication des bougies fondent vers 50° ; il existe également dans le commerce des paraffines molles qui fondent vers 30°. Celles-ci sont obtenues par pression à froid des huiles légères, elles servent comme matières d'imprégnation, ou si elles ne fondent pas trop bas, comme additions aux paraffines dures. (Relativement aux points de fusion et de solidification des paraffines brutes, voy. page 308.)

II. Essai des paraffines brutes

a. La teneur en eau et les impuretés mécaniques seront déterminées d'après les méthodes décrites pages 271 et suivantes.

b. La teneur en paraffine sera déterminée par le procédé de ZALOZIECKI ou par celui de l'auteur (voy. p. 23), qui sont également bons. Dans le premier procédé, on dissout la paraffine brute dans l'alcool amylique et on la précipite par l'alcool éthylique à 75° T_R. Les proportions convenables du mélange sont à déterminer pour chaque cas (voy. page 308).

Dans le dernier procédé, on dissout dans un tube à essais, large de 20-25 millimètres, 0,5—1 gramme de substance dans l'éther éthylique, en évitant un excès d'éther. Dans cette solution, on précipite la paraffine par la même quantité d'alcool absolu à 20—21°, de la manière décrite page 23. Si la masse est trop pâteuse, on ajoute encore du mélange alcool-éther dans le but de faciliter la filtration. Dans la liqueur filtrée de la première précipitation, on obtient toujours par évaporation du dissolvant une nouvelle quantité de paraffine, qu'on ajoute à la première.

Avec les paraffines molles, que l'on doit plutôt considérer comme des sous-produits, le procédé ne donne que des valeurs de comparaison approchées, car les paraffines molles sont encore solubles dans le mélange d'alcool et d'éther à — 20°.

Les *bougies de paraffine* fabriquées sont examinées d'après la méthode décrite p. 312. On pourra déterminer comparativement la teneur en paraffine molle, aussi bien dans les masses de paraffine brute, que dans les bougies fabriquées, après élimination de l'acide stéarique par agitation avec un alcali, et dans ce but, d'après HOLDE¹, on sépare par précipitation fractionnée les paraffines dures en solution éthérée à — 20°, au moyen d'alcool à 94 p. 100.

A cet effet, on dissout dans une éprouvette graduée 2 grammes de paraffine, exempte d'acide stéarique, dans 20 ou 30 centimètres cubes d'éther, et on précipite par 30 ou 40 centimètres cubes d'alcool à la température de — 20°. La quantité et le point de fusion de la

¹ *Mitteilungen*, 1902, 5, 241.

paraffine précipitée et de la paraffine en solution sont ensuite déterminés.

c) **Autres essais des bougies de paraffine** : point de solidification, essai de flexion, résine, etc. (voy. p. 312 et suiv.).

M. VASELINE

La vaseline, d'aspect analogue au saindoux, s'obtient soit par évaporation lente des fractions facilement volatiles de l'huile brute américaine et raffinage du résidu par les acides ou la terre à foulon (vaseline de Chesebrough), soit par dissolution de paraffine et de cérésine dans de l'huile à paraffine incolore (vaseline allemande ou artificielle). La vaseline est employée principalement dans la préparation de cosmétiques et de pommades, mais elle trouve aussi emploi comme lubrifiant ou agent préservalif contre la rouille. L'examen porte surtout sur l'acidité et l'absence de matières étrangères, il peut se faire d'une manière analogue aux essais précédents. Le poids spécifique est généralement déterminé à 100° au moyen de la balance hydrostatique, dont le plongeur est muni d'un thermomètre gradué jusqu'à 100°, ou du picnomètre de SPRENGEL (voy. p. 119). On a obtenu comme poids spécifique, 0,845 pour une vaseline de Chesebrough, et 0,827 pour une vaseline allemande, à 100°. Il est aussi tout à fait convenable de déterminer le *point de goutte* à l'aide de l'appareil de UBBELOHDE (fig. 113, p. 266). Les points de goutte des différentes vaselines sont dans le voisinage de 40°.

N. RÉSIDUS GOUDRONNEUX DE DISTILLATION

(*Goudron de pétrole, asphalte de pétrole, brai de pétrole.*)

Le pétrole brut, outre les huiles précédentes et la paraffine, fournit encore un résidu noir, après distillation à la vapeur. Ce produit sert à faire l'asphalte, et à préparer des lubrifiants de couleur foncée ou des graisses pour voitures, pour laminoirs, etc. Ces résidus ne conviennent pour le graissage qu'autant qu'ils ont la viscosité du goudron, comme par exemple l'huile à cylindres, marque « Cyclope », ou qu'autant qu'ils deviennent liquides par chauffage au bain-marie et qu'ils fournissent, par distillation sous pression, une quantité élevée

d'huiles de graissage (plus de 50 p. 100). L'examen de ces résidus, livrés au commerce sous la dénomination d'*asphalte de pétrole* ou *brai de pétrole*, est surtout important au point de vue de la douane.

Ces résidus, qui offrent une couleur foncée et en même temps une densité plus élevée que 1,00, c'est-à-dire qui, mis dans l'eau à 15°, vont au fond au bout d'une heure, et qui, dans le viscosimètre d'ENGLER, après chauffage à la température de 45°, pendant un quart d'heure, donnent un écoulement nul ou s'arrêtant au bout de dix secondes, sont exempts de droits de douane; les autres paient un droit de 7 fr. 50 (12 fr. 50 avant 1906), comme huiles minérales. Ces derniers donnent par distillation sous pression, comme il a été dit plus haut, d'importantes quantités d'huiles de graissage. Ils servent aussi, dilués dans une huile minérale légère, à la préparation d'huiles pour chemins de fer, de graisses pour laminoirs, etc.

I. Examen de la viscosité

Le brai de pétrole se prête mal à l'essai de viscosité dans l'appareil d'ENGLER à la température de 45°. L'opération est incommode et entachée d'erreurs. En conséquence, l'examen de la douane repose sur des essais plus commodes et plus exacts : détermination du point de fusion et de la densité (voy. II et III). La solubilité dans la benzine, l'essai de distillation à feu nu, avec détermination de la nature et de la quantité des portions distillées, donnent, avec les essais physiques précédents, une connaissance suffisante de la valeur technique des résidus de distillation du naphte.

II. Détermination du point de fusion

Le point de fusion ou de ramollissement est de première importance pour apprécier la valeur pratique du brai de pétrole ou asphalte de pétrole, comme d'ailleurs de tous les résidus de distillation analogues des goudrons ou des graisses; plus le point de fusion est élevé, moins le brai convient comme matière lubrifiante pour les surfaces chauffées des laminoirs, ou pour préparer l'asphalte et certaines laques. D'ailleurs, les qualités exigées changent beaucoup suivant l'emploi qu'on en veut faire¹. Parmi les plus récents procédés

¹ Voy. H. P. KÖHLER, *Chemie und Technologie d. natürlichen u. künstlichen Asphalte*, 1904. F. VIEWEG et SOHN, Braunschweig.

de détermination du point de fusion des brais, celui de C. KRAEMER et G. SARNOW ¹ a donné toute satisfaction, tant au point de la facilité d'exécution, que de la bonne concordance des essais consécutifs.

Dans ce procédé, on emploie un tube de 6—7 millimètres de large, que l'on remplit sur une hauteur de 10 millimètres, en le plongeant dans le brai chauffé à 150°. On verse ensuite sur le brai solidifié, une couche de mercure haute de 3 millimètres et on chauffe jusqu'à ce que le mercure passe à travers le brai fondu. Cette température est le point de fusion. D'après M. BÖHM, on peut remplacer avantageusement le mercure par des baguettes de laiton tarées.

D'après l'étude d'un grand nombre d'échantillons de brais de pétrole d'origines diverses, les points de fusion varient de 25 à 40° pour ceux que l'on peut remuer avec une baguette de verre, les autres complètement solides fondent entre 40 et 80°. La méthode de KRAEMER SARNOW donne des résultats très exacts et très constants, mais différents de ceux qui sont fournis par d'autres procédés, par exemple, par la méthode du tube capillaire. On peut s'en rendre compte d'après les résultats suivants obtenus par KRAEMER et SARNOW :

Matières	Point de fusion d'après Kraemer-Sarnow	Dans le capillaire
Cérésine (?)	52°	47-50°
Cire d'abeilles	55°,5	61,5-69°,5
Paraffine	46°	45-48°
Colophane.	67-67°,5	Incertain
Asphalte solide purifié	51,5-52°	»
Asphalte B dur comme du verre	82°	»
Résidu de pétrole d'Alsace	105°	»

Mentionnons aussi l'appareil construit par JENŐ KOVACZ ², et destiné au même usage.

D'après son procédé, KOVACZ a trouvé les points de gouttes suivants : 97° pour l'asphalte de Dalmatie, 93°,5 pour l'asphalte de la Trinité, 114° pour l'asphalte de Tartarie et 105° pour l'asphalte

¹ *Chem. Industrie*, 1903, n° 3.

² Sur l'asphalte, sa provenance... Congrès de Budapest de l'Association internationale pour l'essai des produits industriels.

normal. D'après ce même auteur, le point de goutte ne doit pas être inférieur à 80° pour l'asphaltage ordinaire, ni inférieur à 105° pour le revêtement des chaussées. Les valeurs obtenues par le procédé de KRAEMER et SARNOW sont notablement inférieures à celles de KOVACZ.

III. Poids spécifique

Pour déterminer le poids spécifique, on emploiera avec avantage le procédé décrit p. 117 pour de faibles quantités de matière. Si l'on veut simplement savoir si la densité est supérieure ou inférieure à l'unité, on laisse tomber dans un gobelet de verre rempli d'eau à 15° une goutte de brai fondu, mais non surchauffé ; au bout d'une heure, on observe si la goutte est au fond ou flotte. Il faut éliminer soigneusement les bulles d'air.

IV. Recherche des goudrons étrangers dans le brai de pétrole.

a. Recherche des brais de matières grasses. — De même que les résidus de la distillation du pétrole, ceux qui proviennent de la distillation de la stéarine (acides stéarique, palmitique, oléique), du suint, de l'huile de palme, etc. servent également à la préparation de graisses pour laminoirs, de matières isolantes pour câbles, etc. Ces résidus offrent une coloration variant du brun noir au noir, suivant qu'on a poussé plus ou moins loin la distillation, leur consistance est molle, visqueuse ou résineuse. Les produits les plus mous et les plus visqueux se distinguent facilement, par la teneur élevée en acides gras et glycérides, du brai de pétrole qui contient tout au plus de faibles quantités d'acides naphthéniques ou autres acides organiques. De plus, ils renferment en grandes quantités des carbures d'hydrogène à points d'ébullition élevés, à côté de composés oxygénés analogues à l'asphalte, qui se forment toujours dans la distillation des matières grasses.

Les résidus solides obtenus dans l'industrie par une distillation poussée très loin dans des conditions particulières, ne contiennent plus que des quantités minimales d'acides gras et d'esters ; à cause de cela, on ne peut les distinguer du brai de pétrole que par des procédés analogues à ceux qui sont décrits plus loin en 2-4.

1. *Distillation des brais de matières grasses.* — Par distillation,

les brais de matières grasses donnent un mélange d'hydrocarbures solides et liquides, ne contenant que de très minimes quantités d'acides gras ¹.

Dans le produit de la distillation de ces brais, on peut précipiter de 14 à 17 p. 100 de paraffine blanche, pure, par le procédé à l'alcool-éther de ENGLER-HOLDE. Les analyses élémentaires qui suivent donnent la composition des paraffines solides retirées du distillatum de quelques brais de matières grasses, et des distillatums liquides, correspondant en grande partie aux distillatums non saturés provenant de la distillation sous pression de brais de pétrole.

Analyses élémentaires de distillatums de brais de matières grasses.

Matières	C p. 100	H p. 100	C + H p. 100
Paraffine du distillatum d'un brai dur de suint.	85,02	14,3	99,32
Paraffine du distillatum d'un mélange de brais durs de matières grasses	85,37	14,89	100,26
Partie liquide, débarrassée d'acides gras et de paraffine solide, obtenue par distillation d'un brai de suint dur.	84,51	14,93	99,44
	85,89	13,07	98,96

Les brais de matières grasses, de même que les brais de pétrole ou de lignite, donnent, par distillation à feu nu, un liquide de densité bien inférieur à 1. On les distinguera donc facilement des brais de houille dont le distillatum, de caractère aromatique, a une densité > 1 , et se dissout facilement dans l'alcool, en chauffant légèrement au besoin.

2. *Différenciation des brais durs de matières grasses d'avec les brais de pétrole et de lignite, par l'indice d'acide et l'indice d'ester.* — Les extraits éthéro-alcooliques des brais de matières grasses, préparés d'une manière déterminée, sont très riches en acides gras et en esters, et les indices correspondants, calculés d'après ces teneurs, sont bien plus élevés que ceux que l'on obtient de la même manière avec l'extrait du brai de pétrole. Ces indices constituent un bon critérium pour caractériser ces deux sortes des matières grasses.

¹ Voy. aussi DONATH, *Versuche mit fettreichem Pech*, Chemiker Ztg, 1893, 1788.

TABLEAU XXVII

Indices d'acide, d'esters et de saponification de résidus de pétrole et de brais durs de matières grasses, ainsi que des extraits de ces brais

Indices	Brai initial		Extrait par l'alcool-éther	
	Brai dur de mat. grasses	Résidu de pétrole	Brai dur de mat. grasses	Résidu de pétrole
Indices d'acide	0,2	0,1	(1,9)	0,6
	1,0	0,3	9,3	0,7
	2,4	0,3	8,6	0,9
	2,9	1,2	11,9	3,0
	4,0	—	23,5	—
Indices d'ester	2,0	1,2	16,3	5,9
	1,4	1,5	12,8	5,0
	2,9	1,4	9,4	3,4
	4,3	1,4	16,4	3,5
	—	—	—	—
Indices de saponification.	2,2	1,3	18,2	6,5
	2,4	1,8	22,1	5,7
	4,3	1,7	18,0	4,3
	8,3	2,6	28,3	6,5
	—	1,1	—	—

La détermination des indices d'acide et d'esters a lieu de la manière suivante :

On dissout autant qu'il est possible, au besoin par ébullition au réfrigérant à reflux, 20 grammes de brai finement pulvérisé dans 80 centimètres cubes d'éther ; on précipite ensuite la majeure partie des composés noirs neutres, autres que les acides et les esters, par 80 centimètres cubes d'alcool absolu ou 100 centimètres cubes d'alcool à 96 p. 100. Après repos, on filtre le précipité et on lave avec le mélange alcool-éther (1 : 1).

Le filtratum, évaporé à sec et pesé, est dissous à nouveau dans l'éther avec un peu d'alcool. on y détermine l'indice d'acide et l'indice d'ester, le premier par titrage avec la soude alcoolique normale décime, le second, en concentrant la solution, faisant bouillir 1/4 d'heure avec 25 centimètres cubes de soude alcoolique normale et 25 centimètres cubes de benzine, et titrant l'excès d'alcali par l'acide chlorhydrique. Comme indicateur, on emploie une solution

alcoolique à 2 p. 100 de bleu alcalin 6 b DE MEISTER, LUCIUS ET BRÜNING, qui est coloré en bleu en présence d'acides et en rouge en présence d'un excès d'alcali. Ce virage n'est facile à reconnaître qu'en agitant la solution dans un ballon et en observant le liquide en mouvement contre la paroi, ou bien en versant une partie de la liqueur dans un tube à essais et agitant.

3. *Teneur en acide du produit de la distillation des brais de matières grasses et de pétrole.* — Les brais mous de matières grasses ordinaires donnent par distillation à feu nu, dans un ballon, une quantité importante d'acides gras, contenus principalement dans les premières portions. Les brais durs donnent également une quantité appréciable d'acides gras, tout à fait au début de la distillation (Tableau XXVIII) ; avec de la vapeur d'eau surchauffée à 300°, on peut encore entraîner de fortes proportions (Tableau XXIX p. 290). Etant donnée la faible quantité d'acides (indice d'acides < 1) contenue dans les produits de la distillation du brai de pétrole ou de lignite, on voit que le dosage des acides dans la première portion du distillatum est un bon critérium du brai de matières grasses vis-à-vis du brai de pétrole.

4. *Teneur en cuivre des brais de matières grasses.* — Presque tous les brais de matières grasses contiennent des savons de cuivre, bien qu'en faibles quantités. Le cuivre provient vraisemblablement des appareils en cuivre dans lesquels se fait la distillation des acides gras. Les brais de pétrole sont tous exempts de cuivre, la distillation du pétrole, comme on le sait, a toujours lieu dans des chaudières de fer ou de fonte.

TABLEAU XXVIII

Indice d'acide des produits de la distillation sous pression de divers brais.

	Fraction I (environ 1/4 du distillat. total)	Fraction II (environ 1/2 du distillat. total)	Fraction III (environ 1/4 du distillat. total)
Brai de suint solide	5,2	1,1	0,08
Mélange de brais de mat. grasses, durs.	5,3	0,95	0,6
Brai de pétrole, dur.	0,4	0,4	0,3
Brai de goudron de lignite	0,1	0,2	0,4
Brai de goudron de lignite II	0,2	0,6	0,6

TABLEAU XXIX

*Indice d'acide du produit de la distillation à la vapeur
de matières grasses.*

	Fraction I	Fraction II	Fraction III
Mélange de brais durs	14,6	13,7	13,4
Brai de suint mou	34,8	37,8	7,0

b. Recherche du goudron de bois et du goudron de houille ou du goudron de bois et du brai de goudron de houille. — Le goudron de bois est reconnaissable à son odeur caractéristique de créosote, et à sa solubilité presque complète dans l'alcool absolu froid et dans l'acide acétique cristallisable. Les goudrons ou les brais étrangers, comme les brais de pétrole ou d'acides gras qui ont pu être ajoutés restent en grande partie insolubles dans le traitement par l'alcool.

L'extrait aqueux du goudron de bois, possède une réaction acide et donne avec une goutte de chlorure ferrique une coloration d'abord verte et ensuite brun vert. Les premiers produits de la distillation des goudrons de bois sont des liquides aqueux à réaction acide. Les distillatums huileux possèdent une odeur plus ou moins forte de créosote, se dissolvent facilement dans l'alcool et, traités à chaud par SO^2H^2 concentré, se transforment en composés solubles dans l'eau.

Le brai de goudron de bois, d'après E. DONATH et B. MARGOSCHES ¹, se distinguerait facilement de tous les autres brais, par sa grande insolubilité dans le tétrachlorure de carbone froid.

Le goudron et le brai de houille, le premier se trahissant déjà par son odeur de créosote, contiennent des proportions notables de carbone libre (21 p. 100 en moyenne dans le goudron, davantage dans le brai). Ils se distinguent donc de tous les autres brais dont la distillation n'a pas été poussée jusqu'à la production de coke, et qui sont complètement solubles, ou à peu près, dans la benzine.

Les brais de goudrons de bois et de houille cèdent à l'alcool des

¹ *Chem Ind.*, 1904, 224.

² G. LUNGE et KREPELKA (*Chem.-Ztg.*, 1903) ont indiqué pour la recherche du brai de houille dans le brai de pétrole un procédé, qui repose sur l'élévation de la densité, de l'indice d'iode, etc. de l'extrait chloroformique en présence de brai de houille.

proportions importantes de composés solubles de densité < 1 ²; les produits de la distillation du goudron de houille sont facilement solubles dans l'alcool, et donnent, avec l'acide sulfurique concentré et chaud, des dérivés sulfonés solubles. Les portions qui bouent au-dessus de 200° ont une densité > 1 , tandis que tous les produits distillés du brai de matière grasse, du brai de lignite et du brai de pétrole ont une densité inférieure à 1, sont difficilement solubles dans l'alcool et pour la majeure partie ne sont pas sulfonés par l'acide sulfurique concentré.

La recherche du brai ou du goudron de houille dans les autres brais est facilitée par les propriétés précédemment énoncées; elle peut être effectuée avec certitude par la réaction de l'antraquinone.

Une partie du distillatum huileux bouillant au-dessus de 300°, éventuellement la portion déjà solidifiée de ce distillatum et séparée des parties liquides par dissolution dans l'alcool absolu, est oxydée d'après LUCK¹; l'antraquinone obtenue est caractérisée par la réaction de LIEBERMANN², c'est-à-dire par la coloration rouge qu'elle donne par ébullition avec de la poudre de zinc et de la soude caustique. Après filtration, la coloration disparaît peu à peu à l'air.

Pour réaliser l'oxydation, on dissout la substance dans l'acide acétique cristallisé, à raison de 45 centimètres cubes par gramme, la solution bouillante est additionnée goutte à goutte pendant 2 heures, d'une solution de 13 grammes d'acide chromique dans 10 centimètres cubes d'acide acétique cristallisé et 10 centimètres cubes d'eau. Ce temps écoulé, on fait encore bouillir pendant 2 heures, on laisse refroidir, et on ajoute 400 centimètres cubes d'eau froide et on filtre à la trompe le précipité d'antraquinone.

Lorsque la teneur en brai de houille est faible, on prélève une prise d'essai plus forte et on emploie plus d'oxydant.

c. La recherche de l'asphalte naturel dans le brai de pétrole, par suite de la valeur élevée du premier, est rarement effectuée, et d'ailleurs à peine possible avec certitude. Les asphaltes naturels contiennent régulièrement de 2 à 10 p. 100 de soufre. Beaucoup de brais de pétrole provenant d'huiles exemptes de soufre ou n'en contenant

¹ *Anal. Chem.*, Bd., 16, 61.

² *Ann. Chem. Pharm.*, Bd., 212, p. 63.

que fort peu, n'ont qu'une teneur en soufre très minime : des asphaltes de pétrole hongrois, par exemple, avec points de fusion à 34 et 55°,4, et 1,02 et 1,03 de densité, contenaient C p. 100 : 86,3 et 87,3, H p. 100 : 10,3 et 9,7 et O p. 100 : 3,4 et 3,0, mais ni soufre, ni azote. Ainsi lorsque l'origine du brai de pétrole est connue, on peut, d'après la teneur en soufre, conclure à la présence d'asphalte naturel. Mais très souvent les brais de pétrole, de lignite, etc. sont cuits avec du soufre, dans le but de les transformer en asphaltes, et alors le dosage du soufre n'est d'aucune utilité. Enfin, abstraction faite des variations de composition des brais de pétrole et des asphaltes naturels, que l'on considère comme des produits d'évaporation et d'oxydation de l'huile brute, il est difficile de faire une distinction précise entre l'asphalte naturel et l'asphalte artificiel, même en se basant sur la façon dont les différents produits ont été obtenus primitivement. Dans certains endroits, par exemple à Derna et Tataros dans la Hongrie méridionale, on nomme asphalte naturel, un produit obtenu en faisant bouillir avec de l'eau un sable bitumineux, le bitumine recueilli est séché, puis séparé par distillation en huile de graissage et en asphalte solide employé pour la construction des chaussées. Cet asphalte naturel est donc un résidu de distillation.

V. Examen des asphaltes en poudres et en pierres.

Les succédanés de l'asphalte naturel sont constitués par des mélanges de brai de pétrole, ou autres résidus de la distillation de matières bitumineuses, avec un calcaire magnésien ou argileux ; ils se présentent, soit en poudre, soit en morceaux, et on a à y déterminer la teneur en « bitume », et à rechercher la nature de ce dernier.

a. Pour déterminer la teneur en bitume, on prend, suivant la richesse en ce dernier, deux prises d'essais de 2 à 5 grammes de matière séchée et pulvérisée, que l'on traite au réfrigérant à reflux avec 100 à 200 centimètres cubes de benzine, dans une fiole d'ERLENMEYER. La solution refroidie est abandonnée au repos pendant la nuit en ayant soin d'incliner la fiole conique, et le lendemain on décante la solution claire dans un ballon également incliné. La solution est

abandonnée au repos, on verse à nouveau de la benzine fraîche sur le résidu, et le soir même la liqueur claire est décantée dans le ballon 4 contenant déjà la majeure partie de la solution benzénique de bitume. Après un nouveau repos d'une nuit, on sépare par décantation le contenu du ballon du dépôt qui a pu se former, et on distille la benzine. Après dessiccation à 105°, on pèse le résidu de la distillation, dans une capsule tarée. Au poids obtenu, on ajoutera le bitume retenu dans le résidu, après décomposition des matières minérales par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et extraction par l'alcool. De la quantité de bitume trouvée, on retranchera le poids des cendres qu'il laisse après combustion. Le bitume soluble est examiné d'après les pages 286 à 292 pour en déterminer la nature.

Les bitumes solubles contiennent de 2 à 8 p. 100 de cendres, provenant partie de la chaux, partie des sels dissous de l'acide asphaltique.

D'après d'autres auteurs, le bitume se dissout mieux dans le chloroforme que dans la benzine, par conséquent, si le cas se présente (ce que l'auteur n'a pas encore observé), on pourra employer le chloroforme comme dissolvant. Outre le bitume soluble, il faut encore déterminer le bitume insoluble, que l'on ne peut détruire que par calcination, dans le résidu traité par l'acide chlorhydrique, évaporé et pesé.

b. Carbonate de chaux, etc. — Dans une partie aliquote du résidu insoluble dans la benzine ou le chloroforme, on détermine l'anhydride carbonique par titrage, ou selon FINKENER. D'après cette valeur et d'après les poids de chaux, de magnésie, etc., on détermine les poids de CaCO_3 , MgCO_3 , etc.

Outre la partie soluble dans l'acide chlorhydrique, on détermine également la gangue insoluble après plusieurs évaporations avec de l'acide chlorhydrique.

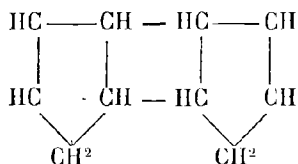
O. SOUS-PRODUITS DE L'INDUSTRIE DU PÉTROLE

I. Sous-produits de la distillation

a. Fraction du picène. — Vers la fin de la distillation de divers pétroles bruts, notamment quand les principaux produits utilisables,

comme les huiles à gaz, les huiles de graissage, les huiles à paraffine, sont distillés, il passe des produits brun rouge, extrêmement visqueux, facilement solidifiables, et sans valeur, vis-à-vis des produits précédents, aussi les brûle-t-on sous les chaudières de distillation. Une étude technique de ces carbures non saturés, analogues au pi-cène, crackène, en vue de les utiliser, n'a pas encore été faite.

D'après ZALOZIECKI et GANS ¹, ces produits contiennent, outre la paraffine, que l'on peut extraire par la benzine, un mélange complexe d'hydrocarbures à point de fusion élevé, de la formule générale C^mH^{2m-2} . Ils sont donc, comme composition élémentaire, très voisins de l'anthracène, du phénanthrène, du rétène, etc., mais s'en distinguent nettement lorsqu'on les oxyde par l'acide chromique en solution acétique. Ils ne donnent alors ni quinone, ni acide carboné, mais se transforment en acide carbonique et eau. ZALOZIECKI et GANS admettent, en conséquence, qu'ils n'appartiennent pas à la série aromatique. S'agit-il de combinaisons de noyaux polyméthyléniques, comme par exemple dans le dicyclopentadiène,



ou de nouvelles classes de composés encore inconnus, cela n'est pas encore établi.

b. Coke. — Lorsque la distillation du pétrole est poussée assez loin pour que, même en chauffant à feu nu, aucun produit ne distille plus, il reste un résidu de coke, estimé pour la fabrication des électrodes pour lampes à arc, à cause de sa faible teneur en cendres. En général, on pousse la distillation jusqu'à formation du brai seulement.

c. Gaz. — On ne fait pas de gaz comprimés dans toutes les grandes distilleries de pétrole. Ces gaz sont parfois conduits sous les chaudières de distillation, en intercalant un joint hydraulique pour éviter les retours de flamme.

¹ *Chem.-Ztg.*, 1900, 535-36 et 553-57.

Dans le cas où, pour des raisons techniques, on voudrait étudier ces gaz, formés principalement d'hydrocarbures saturés et non saturés, on procéderait d'après les procédés usités pour l'analyse des gaz.

II. Sous-produits du raffinage

a. Résine acide. — Dans le raffinage avec l'acide sulfurique concentré et fumant, des huiles à points d'ébullition élevés, en particulier lors de la séparation de l'asphalte dans les résidus noirs, on obtient une quantité plus ou moins importante de matière résineuse brun noir, nommée résine-acide. Dans certains cas, par exemple, dans la préparation des huiles blanches à vaseline, la résine-acide se dissout dans l'eau comme un dérivé sulfoné, et peut servir à la fabrication d'huile soluble. Par contre, dans le raffinage des huiles pour voitures, on obtient des résidus contenant jusqu'à 30 p. 100 de brai, et très peu solubles dans l'eau ; après lavage à l'eau bouillante ou saturation par la chaux, on les dissout dans des huiles résiduelles légères ou on les brûle sous les chaudières de distillation ; on peut encore les utiliser comme succédanés du brai et de l'asphalte, ou les traiter de nouveau pour huile par distillation à feu nu.

Ces résidus, lorsque leur densité est > 1 , sont exempts des droits de douane ; leur examen, outre la densité, comprend éventuellement le dosage des matières solubles dans l'eau, du brai neutre, des cendres, etc.

Pour séparer les acides sulfonés de l'acide sulfurique libre, on les traite par le chlorure de baryum qui donne des sels solubles avec ces composés. Pour doser les acides sulfonés en présence d'acide libre SO_4H_2 , on divise la liqueur étendue à 200 ou 500 centimètres cubes en deux parties. Dans l'une on titre l'acidité totale avec la soude normale ou demi normale, en présence de phénolphthaléine ; dans l'autre moitié on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et on pèse le sulfate de baryum obtenu. On exprime la quantité d'acides sulfonés par la quantité équivalente de KOH ou SO_3 .

Ces produits, lorsqu'ils ont été saturés par la chaux, sont faciles à distinguer des résidus de distillation, goudrons et brais, par leur teneur en sulfate ou même sulfonates de chaux. Ces derniers, par traitement du résidu avec l'acide chlorhydrique alcoolique, se séparent

en chlorure de calcium et acides sulfonés libres. Ceux-ci restent dans la solution alcoolique ; après neutralisation avec de la soude on peut les séparer des matières insaponifiables entraînées par l'alcool, au moyen du procédé de SPITZ et BÖNIG. (Voy. page 298 un exemple d'examen d'une résine acide.)

Ces résines acides, saturées par la chaux, sont souvent désignées à tort dans le commerce sous le nom de « goudron » ou de « résidus d'huiles minérales ». Il est nécessaire que ces désignations erronées, qui se rapportent aux résidus de distillation taxés en douane, ne soient pas employées pour les résines acides.

b. Matière neutre analogue au brai. — Cette matière, utilisée comme le brai et l'asphalte pour faire des vernis, pour imperméabiliser, etc., est obtenue, d'après le brevet C. DAESCHNER (D. R. P 124980), par raffinage des résidus noirs avec de l'huile de fusel (alcool amylique). L'examen de ce produit repose principalement sur la détermination du point de fusion, d'après la page 284. Les autres essais, par exemple, teneur en cendres, additions, etc., se feront, suivant les besoins, d'après les indications données page 284 et suivantes.

c. Acides résiduels. — Outre les résines acides décrites en a, on obtient également dans le raffinage du pétrole par les acides, des acides impurs concentrés ou étendus (acide sulfurique, acides sulfonés). Ces acides sont encore fortement chargés de résines acides, de sorte que, fréquemment, des discussions surgissent dans l'application des tarifs de transport, pour savoir s'il s'agit de résines ou d'acides résiduels. Pour trancher la question, on déterminera les acides libres, les acides sulfonés, l'eau et la résine neutre soluble dans le benzène.

Les résidus acides, sauf dans quelques endroits où l'on s'en débarrasse, avec les résines acides, par enfouissement, sont récupérés par concentration et épuration mécanique, ou transformés en sulfates de cuivre ou de fer. Dans les deux cas, la valeur de l'acide sera déterminée d'après sa teneur en acide sulfurique libre, comme il a été dit plus haut.

Exemple.

Soit à vérifier la nature d'un résidu acide du traitement d'huiles minérales déclaré comme résine acide. L'examen a donné les résultats suivants :

1. *Caractères extérieurs :* Visqueux, noir, parsemé de fines particules, odeur d'acide sulfureux.

2. *Matières goudronneuses insolubles dans l'eau :* 5 grammes de résidus sont mélangés avec 50 centimètres cubes d'eau; les matières goudronneuses sont débarrassées d'acides minéraux par lavage à l'eau chaude, puis traitées par le benzène à chaud et dépouillées du benzène par évaporation. Extrait après dessiccation à 105°, brun noir, analogue à l'asphalte = 49,3 p. 100. Insoluble dans le benzène 0,4 p. 100, de même apparence que la partie soluble; contient des traces de cendres.

3. *Acide sulfurique libre :* Le liquide aqueux, débarrassé des goudrons insolubles, et les eaux de lavage réunis sont amenés à 1 litre; dans 50 centimètres cubes de la liqueur, on a précipité à chaud l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, en présence d'acide chlorhydrique étendu. (La présence de l'acide chlorhydrique empêche la précipitation des sulfonates de baryum.)

La teneur en acide sulfurique, ramenée à la prise d'essai, a été de 58 p. 100.

4. *Acides sulfonés :* 20 centimètres cubes de la solution aqueuse obtenue en 3 sont titrés par la soude normale décime, en présence de phénolphtaléine. Teneur en acides libres, y compris les acides sulfonés, 60,2 p. 100, calculés en acide sulfurique.

En retranchant les 58 p. 100 d'acide sulfurique obtenus en 3, il reste 2,2 p. 100 d'acides sulfonés, dont le poids moléculaire et la quantité réelle n'ont pas été déterminés, parce que cela était sans importance pour la solution de la question.

5. *Eau :* Présence d'une grande quantité d'eau, démontrée qualitativement par distillation d'une prise d'essai, jusqu'à 120°. On a obtenu ainsi 14 p. 100 d'un liquide aqueux (eau et acide sulfureux). En

réalité, la quantité d'eau contenue dans le produit initial doit être plus élevée, car une partie de l'eau est retenue par l'acide sulfurique.

6. *Autres éléments* : Après évaporation de 100 centimètres cubes de la solution obtenue d'après 3, et expulsion par vaporisation de l'acide sulfurique, il reste, à côté d'une faible quantité de matières organiques, environ 1 p. 100 de peroxyde de fer (rapporté à l'échantillon primitif).

7. *Conclusion*. — La matière essayée n'est pas une résine acide, mais un acide résiduel provenant du raffinage d'huiles minérales ; il contient 58 p. 100 d'acide sulfurique anhydre, environ 19 p. 100 de résine acide insoluble dans l'eau, ainsi que de l'eau et des impuretés solubles dans l'eau.

Lessives résiduelles. — Les lessives résiduelles provenant du lavage des huiles acides sont, soit rejetées, soit régénérées par calcination lorsque l'importance de l'usine est assez grande pour rendre cette opération avantageuse. Ces lessives, à côté de l'alcali libre et des sels de dérivés sulfonés du pétrole, contiennent d'importantes quantités d'huile non modifiée, dissoute et émulsionnée. Dans certaines fabriques, on additionne ces lessives d'un acide minéral qui précipite des huiles très foncées (*huiles savonneuses*), que l'on ajoute à d'autres huiles, par exemple, aux huiles de graissage pour voitures, etc.

L'examen des résidus d'alcali, en vue de leur traitement ultérieur, portera sur leur teneur en alcali, sur leur teneur en savon neutre, éventuellement sur leur rendement en huiles savonneuses, après addition d'un acide minéral. Les opérations chimiques nécessaires ici sont simples et peuvent être exécutées comme pour les savons (voy. Chap. VI), de sorte qu'il n'est pas nécessaire d'entrer ici dans de plus longs détails au sujet de ces essais.

c. Huiles savonneuses. — Dans ces huiles, on détermine la teneur en acides organiques libres (v. p. 200), et éventuellement la teneur en alcali.

Exemple d'examen d'une résine-acide.

On avait à déterminer si un produit noir, épais comme du goudron, devait être considéré comme un résidu de distillation ou comme une résine-acide neutralisée. On a établi les points suivants :

1. *Teneur en cendre* : 4,9 p. 100, composée principalement de sulfate de chaux, avec fer, alumine et silice.

2. *Les acides sulfoniques et alkylsulfoniques* furent extraits par traitements répétés par l'alcool absolu chlorhydrique de 4,4 gr. du goudron ; l'extrait fut additionné de son volume d'eau, et après neutralisation par la soude de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfoné libres, il fut traité par la benzine, pour séparer l'insaponifiable (d'après Spitz et Hösig).

Après évaporation à sec de la solution hydroalcoolique contenant les sulfonates, le résidu fut traité plusieurs fois par l'alcool chaud, et la solution alcoolique fut filtrée, afin de séparer les matières minérales. Après évaporation du dissolvant, reprise du résidu avec quelques centimètres cubes d'alcool absolu, filtration et évaporation, on a obtenu 0,3064 grammes, soit 7,5 p. 100 du goudron. Ce goudron était brun noir, cassant à la température ordinaire, résineux, et se ramollissait dans l'eau chaude. La masse donnait une solution limpide dans l'eau et était peu soluble dans la benzine, le benzène et l'éther, l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique mettait l'acide sulfurique en liberté ; elle contenait donc des acides sulfoniques.

CHAPITRE II

—

GOUDRONS ET BITUMES SOLIDES

A. BITUMES ET GOUDRONS DE LIGNITE ¹

I. Traitement du lignite

Tandis que le pétrole brut se trouve tout formé dans la terre, les goudrons de lignite, de schiste, de tourbe, d'asphalte, etc., ne s'obtiennent qu'après distillation, sèche ou à la vapeur, des matières bitumineuses solides. Le goudron brut de lignite, de schiste et de tourbe est traité de la même manière que le naphte brut en vue de l'obtention de l'huile d'éclairage (huile solaire), de l'huile à dégraisser, de l'huile à gaz, et en particulier de la paraffine et des sous-produits. Dans le goudron de lignite, l'huile à gaz représente 40 à 50 p.100 du poids du goudron mis en œuvre. Le produit qui a le plus de valeur dans l'industrie du goudron de lignite, est la paraffine.

L'industrie de la distillation du lignite, qui date de 1850 et au développement de laquelle GROTOWSKY, SCHWARZ, RUEBECK, WERNECKE, KREY et d'autres, ont pris une part importante, n'est devenue florissante qu'après l'introduction de la cornue cylindrique verticale de ROLL (1858).

En même temps, WERNECKE et ZIEGLER apportaient l'un des perfectionnements les plus importants, en utilisant les gaz distillés au chauffage de la cornue, d'où une économie considérable de charbon. L'utilisation du gaz de lignite dans les moteurs est due à KREY;

¹ SCHEITHAUER-MUSPRATT, *Paraffin und Mineralöle*.

d'après EISENLOHR, des essais dans le même but avaient été faits par WERNECKE.

Dans ces dernières années, on est parvenu à extraire de certaines catégories de lignite, une sorte de cire minérale (Montanwachs), par traitement direct avec la benzine, le benzène, etc. (Procédé de E. v. BOYEN, modifié par F. FRANK). Cette cire de lignite brute donne, après raffinage, un produit à point de fusion très élevé, qui sert dans la fabrication des bougies. Jusqu'ici, les quantités de cire minérale ainsi extraites sont faibles, en comparaison de celles qui sont obtenues par distillation sèche des lignites ; ce n'est cependant que depuis peu de temps que cette jeune industrie a pris un essor considérable ; c'est pourquoi nous consacrerons ici quelque attention aux produits qu'elle fournit (v. p. 316).

Le goudron obtenu par distillation sèche, plutôt vaselineux, est différent, aussi bien qualitativement que quantitativement, de la cire minérale retirée du lignite par extraction. Le rendement en goudron est plus élevé dans la distillation sèche, par suite de la décomposition des bitumes insolubles, mais la cire minérale, peu fusible, est naturellement d'un prix plus élevé que le goudron ou que la paraffine qu'on peut retirer de ce dernier par distillation et épuration ultérieure.

II. Essais de distillation pour fixer le rendement en goudrons.

Ces essais se font avec le lignite allemand en Thuringe, avec le bog-head écossais, les schistes bitumineux (par exemple, à Messel, près Darmstadt, et en Ecosse). Dans la distillation sèche du lignite on obtient aussi du coke comme sous-produit. Comme il se dégage également de l'eau et des gaz, on détermine aussi la quantité de ces deux éléments.

Le charbon à distiller forme, au moment de son extraction du sol, des masses plus ou moins plastiques, parfois graisseuses, d'une couleur brun noir. A l'état sec, il se distingue, par sa couleur jaune ou jaune brun, de la houille noire ou brun noir. Les meilleures sortes de lignites s'appelaient autrefois *pyropissites* ; aujourd'hui on ne les rencontre plus, elles donnaient un rendement de 64 à 66 p. 100. D'après SCHEITHAUER, un lignite, considéré comme bon aujourd'hui, donne

10 p. 100 de goudron, 52 p. 100 d'eau, 32 p. 100 de coke et 6 p. 100 de gaz et pertes. Le schiste écossais de *Broxburn* donne 12 p. 100 de goudron, 8 p. 100 d'eau, 9 p. 100 de coke, 4 p. 100 de coke et 67 p. 100 de cendres ; le schiste de *Messel*, près Darmstadt, donne de 6 à 10 p. 100 de goudron, 40 à 45 p. 100 d'eau et 40 à 50 p. 100 de résidus.

La *tourbe*, que l'on doit considérer géologiquement comme un premier état du lignite, donne de 2 à 6 p. 100 de goudron.

L'*asphalte bitumineux* de Hanovre fournit de 29 à 34 p. 100 de goudron.

Pour déterminer le rendement en goudron de ces matières bitumineuses, une extraction par un dissolvant volatil est insuffisante, il faut pratiquer une distillation sèche, en opérant de la manière suivante :

Dans une cornue en verre de potasse peu fusible, de 150—200 centimètres cubes, de la forme indiquée figure 115 et reliée à un ballon taré tubulé, refroidi dans l'eau, on chauffe, doucement d'abord, 20—50 grammes de charbon divisé. On chauffe ensuite fortement jusqu'à ce que le dégagement de vapeur cesse. L'ouverture du ballon est munie d'un petit tube pour le dégagement des gaz. Pendant les 4 à 6 heures que

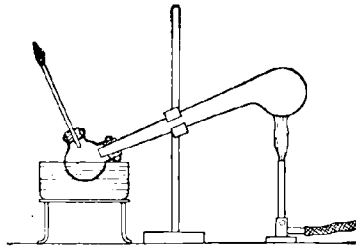


Fig. 115. — Appareil pour la détermination du rendement en goudron des matières bitumineuses.

dure une distillation normale, les gaz qui se dégagent ne doivent pas s'enflammer, ou seulement momentanément, lorsqu'on approche une flamme de l'ouverture du tube. Le distillat trouble, composé de goudron et d'eau, dont la couleur varie du blanchâtre au jaunâtre, est pesé. Le goudron condensé dans le col de la cornue est chassé dans le ballon par la chaleur. Le ballon est placé dans l'eau chaude et rempli d'eau, également chaude, de manière à fondre le goudron qui surnage. Après refroidissement, le gâteau de goudron solidifié est percé, on laisse écouler l'eau et on pèse le ballon avec le goudron, après séchage à l'air et au papier buvard. Pour obtenir des résultats plus exacts, on pourra, après écoulement de l'eau, traiter le goudron par la benzine et déterminer la teneur en gou-

dron dans l'extrait. Pour éliminer de faibles quantités d'eau, on peut ajouter un peu d'alcool absolu et laisser évaporer. Les indications des résultats des analyses contiennent la teneur en eau et le rendement en goudron, rapportés à l'humidité fixe de 55 p. 100 (humidité de la mine). Le rendement théorique ainsi obtenu est transformé en rendement pratique, pour lequel, suivant les conditions de l'exploitation, on admet 60 à 70 p. 100 du rendement théorique. Le goudron obtenu industriellement est moins acide et plus léger.

III. Propriétés du goudron brut.

a. Propriétés physiques. — Le goudron de lignite possède à la température ordinaire une consistance butyreuse, sa couleur varie du brun jaunâtre au brun foncé, son odeur tient à la fois de celle de la créosote et de celle de l'hydrogène sulfuré, qui se forme abondamment pendant la distillation du goudron. Il se liquéfie par un chauffage modéré, car il ne contient pas d'huile de graissage visqueuse, son point de solidification varie suivant la composition entre + 15 et + 50°. L'ébullition du goudron commence vers 80°, parfois seulement vers 100°. La portion distillée la plus abondante passe entre 250 et 350° et pour certains goudrons entre 250 et 300°.

b. La composition chimique occupe une place importante dans les recherches techniques exactes¹. Le goudron brut contient principalement des hydrocarbures saturés et non saturés. Les premiers sont les plus abondants et comprennent depuis l'heptane, C⁷H¹⁶, jusqu'à l'heptacosane solide, C²⁷H⁵⁶. La teneur assez élevée en carbures non saturés est la raison pour laquelle les huiles du goudron de lignite, de même que les paraffines molles, absorbent plus d'iode (les premières jusqu'à 70 p. 100, les paraffines jusqu'à 9 p. 100), que les huiles retirées du pétrole brut. Il en est de même pour les huiles de schiste, et à un plus haut degré encore pour les huiles de tourbe. Pour la

¹ L'étude de la composition chimique du goudron et des eaux de condensation provenant de la distillation sèche du lignite a été entreprise principalement par E. ROSENTHAL (*Angew. Chem.*, 1893, VI, 409; 1901, XIV, 665; 1903, XIV, 221; *Chem. Ztg.*, XIV, 870), OEHLER (*Angew. Chem.*, 1899, XI, 561), HEUSSLER (*Ber.*, 1892, XXV, 1665), KRAFFT (*Ber.*, 1888, XXI, 2256), IHLDER (*Angew. Chem.*, 1904, XVII, Heft 16).

même raison, les huiles précédentes de lignite, de schiste et de tourbe, donnent lieu à un échauffement plus considérable avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique fumant, que les huiles retirées du pétrole brut. Les goudrons de lignite contiennent des quantités faibles, mais cependant dignes de remarque, de phénols et de crésols, de carbures aromatiques, comme le benzol et ses homologues, la naphthaline (0,10,2p.100), le chrysène, $C^{18}H^{12}$, et le picène $C^{22}H^{14}$. Enfin, on a trouvé, en trop petites quantités pour payer les frais d'extraction, des aldéhydes, des cétones, des bases pyridiques de C^5H^5Az jusqu'à la parvoline $C^6H^{13}Az$, avec de la chinoline et des composés sulfurés, comme l'hydrogène sulfuré, le sulfure de carbone, le thiophène C^4H^4S et des mercaptans.

IV. Examen technique du goudron

La détermination de la valeur technique du goudron repose avant tout sur les points suivants.

a. Poids spécifique. — Il oscille entre 0,820 et 0,970 suivant l'origine (il est >1 pour le goudron de houille et de bois de hêtre); on le détermine (v. p. 113) avec le picnomètre ou l'aéromètre. SCHEITHAUER détermine la densité à 33°. Les parties précieuses du goudron, huiles hydrocarburées et paraffines abaissent la densité, tandis que les parties de moindre valeur, crésote et bases, l'élèvent.

b. Point de solidification. — Il est d'autant plus élevé que la teneur en paraffine est plus grande. Pour cet examen, on plonge le réservoir d'un thermomètre à mercure dans le goudron fondu, chauffé à 60—70°, et, après avoir retiré le thermomètre du goudron, on laisse le réservoir se refroidir à l'abri des courants d'air. La température à laquelle se solidifie la goutte sur le réservoir du thermomètre est le point de solidification.

c. Essai de distillation. — C'est l'épreuve la plus importante pour déterminer la valeur du goudron, elle donne le rendement en huiles brutes légères et en masses paraffineuses. La température d'ébullition s'élève de 80° à 400° (la portion principale passe entre 250—350°).

On distille environ 200 grammes de goudron dans une cornue, on recueille les premières portions distillées, comme « huile brute légère » jusqu'à ce qu'une goutte se solidifie sur de la glace ; les portions suivantes, jusqu'à distillation des masses résineuses jaune rouge (picène), sont considérées comme masses paraffineuses. Les portions rougeâtres contenant du picène sont recueillies à part. Le résidu de la distillation est pesé et considéré comme coke (1,5—4 p. 100). La différence entre le poids initial du goudron et les différents produits pesés, représente la quantité de gaz et les pertes. Dans un examen plus précis, on détermine les distillatums entre des intervalles de température (jusqu'à 150°, jusqu'à 250° et ainsi de suite) et observant simultanément la manière dont chaque fraction se comporte sur la glace ¹.

V. Examen des huiles provenant de la distillation du lignite et du schiste

Les huiles (benzine, huile solaire, huile à paraffine, huile à gaz, etc.) obtenues par distillation du goudron, rectification et expression des masses paraffineuses, sont examinées presque de la même manière que les produits correspondants du pétrole brut (v. p. 16 et suiv.).

Pour les huiles à gaz du goudron de lignite, on considère encore les points suivants :

a. La teneur en créosote doit être minime dans une bonne huile à gaz. La détermination s'effectue en agitant pendant 5 minutes 100 centimètres cubes d'huile et autant de soude caustique à 6°B°. La diminution de volume de l'huile donne la teneur en créosote.

b. La teneur en soufre peut s'obtenir d'après la p. 212 ou d'après GRAEFE ², par combustion dans l'oxygène ; dans le premier cas, on dissout un poids connu d'huiles lourdes dans de l'huile lampante exempte de soufre.

c. La teneur en hydrocarbures lourds solubles dans l'acide sulfurique concentré est obtenu d'après p. 38. EISENLOHR fait cette détermination, en agitant plusieurs fois 300 grammes d'huile avec chaque

¹ D'après SCHEITHAUER, le goudron de l'industrie saxo-thuringienne donne : benzine 5 p. 100, huile solaire 10 p. 100, huile à paraffine claire 10 p. 100, huile à paraffine lourde 30—50 p. 100, paraffine solide 10 p. 100, paraffine molle 3—6 p. 100, produits asphaltiques 3—5 p. 100, coke, gaz, eau 20—30 p. 100.

² *Angew. Chem.*, 1904, 619.

fois 10 p. 100 d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que l'huile ne diminue plus de poids.

d. Essai de distillation. — Il faut tenir compte dans cet essai qu'une huile à gaz est d'autant meilleure que les limites entre lesquelles elle bout sont plus étroites. Il est convenable de déterminer les points d'ébullition entre lesquels passent 80 p. 100 de l'huile ¹. Une teneur élevée en huiles lourdes passant au-dessus de 300°, de même que la créosote et une teneur élevée en hydrocarbures non saturés, influent sur le rendement en gaz, aussi est-il nécessaire de déterminer la quantité de ces huiles au moyen d'une distillation.

Le fractionnement s'effectue de 50 en 50°, dans un ballon d'ENGLER (p. 17). Il est important de déterminer la quantité p. 100 de la portion distillée, se solidifiant sur la glace, car c'est de là que l'on conclut si les huiles seront traitées pour l'extraction de la paraffine ².

e. La teneur en paraffines molles, qui se trouvent principalement dans les huiles à gaz légères ³, a une importance particulière au point de vue de la gazéification de ces huiles. D'après les essais d'EISENLOHR, effectués dans l'appareil déjà décrit de WERNECKE, la valeur de gazéification est d'autant plus élevée, qu'il y a plus de paraffine molle. Mais le procédé de dosage des paraffines molles, proposé par EISENLOHR, a besoin d'être perfectionné.

Outre la méthode de l'auteur, celle de ZALOZIECKI a donné de bons résultats dans la pratique, d'après SCHEITHAUER. Dans ce procédé, on dissout 5 grammes d'huile dans 10 fois son poids d'alcool amylique, on précipite ensuite à 0° par la même quantité d'alcool presque absolu, et on filtre la paraffine à la même température.

f. Le point d'inflammabilité est déterminé dans quelques cas, comme indication (voy. Huiles de graissage).

g. La détermination de la valeur de gazéification, d'après WERNECKE-HELFFERS, ainsi que les différents points qui permettent de juger la valeur pratique d'une huile à gaz, sont décrits p. 82 et suivantes.

¹ Résolutions de l'association allemande, 1904.

² Résolutions de l'association allemande, 1904.

³ EISENLOHR, *Angew. Chem.*, 1897, 300 et 332; 1898, 349.

Les huiles de schiste anglaises fournissent un rendement en gaz plus élevé que les huiles françaises, 54—58 mètres cubes de gaz par 100 kilogrammes d'huile pour les premières, contre 43—44 mètres cubes pour les secondes ; les huiles de schistes de *Messel* fournissent 57—58 mètres cubes de gaz à 10,5 bougies Hefner, 35 kilogrammes de goudron et 4,6 kilogrammes de coke. Ces données n'ont de valeur comparative que pour des installations semblables et les mêmes gazéifications. L'appareil de WERNECKE-HELFFERS ne s'est pas universellement répandu dans l'industrie du goudron de lignite, parce que les résultats qu'il donne, ne concordant pas avec les résultats industriels, n'ont pas une valeur pratique suffisante. EISENLOHR, d'après de nouveaux essais, tient l'appareil comme tout à fait propre à la détermination de la valeur de gazéification, et il a obtenu des résultats concordants avec ceux des usines à gaz (lettre adressée à l'auteur).

h. La couleur, le pouvoir éclairant et la résistance au froid des huiles lampantes et des huiles à gaz sont aussi déterminés à l'occasion (voy. p. 41).

TABLEAU XXX

Huiles de goudron de lignite

Nature de l'huile	Emploi	Densité × 1000	Point d'ébullition
Huile légère de goudron de lignite (benzine)	Eclairage	780-810	Début 100°, jusqu'à 200°, 80-100 p. 100
Huile solaire.	Eclairage	825-830	Début 150-170°, jusqu'à 250°, 80-90 p. 100
Huile claire à paraffine.	Huile à gaz * à dégraisser	850-880	Début 200°, jusqu'à 250°, 20-75 ° 0, jusqu'à 300°, 80-100 p. 100.
Huile brune à paraffine.	Huile à gaz * à dégraisser	880-910	Début 220-250°, jusqu'à 300°, 40-60 p. 100
Huile à créosote	Fabrication du noir de fumée, imprégnation	940-980	Début 150°, jusqu'à 200°, 5 p. 100 jusqu'à 300°, 66 p. 100

VI. Masses paraffineuses, paraffine en écailles et raffinée du goudron de lignite

a. Détermination de la paraffine. — Pour une détermination approximative, on refroidit les masses paraffineuses à 2—3° et on les exprime entre du papier-filtre ou de la toile. On pèse la paraffine ainsi obtenue et on en détermine le point de fusion.

La détermination exacte de la paraffine dans les masses paraffineuses ou dans la paraffine en écailles est déterminée d'après la p. 26.

Dans les écailles de paraffine molle provenant du goudron de lignite, qui ne contiennent pas plus de 14 p. 100 d'huile, la teneur en paraffine est obtenue d'après EISENLOHR (voy. plus haut) de la manière suivante :

On dissout 5 grammes de substance dans 100 centimètres cubes d'alcool absolu ; à la solution on ajoute 25 centimètres cubes d'eau, et on refroidit à —18—20°. La paraffine est filtrée à la trompe de la manière indiquée page 26, et lavée avec de l'alcool à 80°_{Tr}, refroidi à —18°, jusqu'à ce que le liquide filtré ne se trouble plus par addition d'eau. La paraffine est séchée dans l'exsiccateur à vide à 35—40°, jusqu'à poids constant, ce que l'on obtient en 6—8 heures.

D'après SCHEITHAUER, le procédé de ZALOZIECKI (v. plus haut) convient également bien pour doser la paraffine dans les écailles, à condition de les dissoudre dans 15 à 20 fois leur poids d'un mélange d'alcools amylique et éthylique.

Les autres essais sur la paraffine en écailles ou sur la paraffine pure, seront exécutés d'après les indications données plus loin (p. 312) au sujet de l'examen de la paraffine à bougies.

b. Point de fusion et point de solidification. — 1. *La détermination du point de fusion dans le tube capillaire* est préférée aux autres méthodes dans certaines usines, parce que non seulement elle permet d'observer la fin de la fusion, mais aussi le début de celle-ci, ce qui est très important au point de vue pratique.

2. *La méthode de Halle* est peu pratique et difficile à exécuter. Comme commencement de la solidification, on prend le moment de la cristallisation d'une goutte de paraffine fondue, qui flotte sur de l'eau chaude soumise à un refroidissement lent.

Le mode opératoire, indiqué par la *Verein für Mineralölindustrie, de Halle a. d. S.*, est le suivant :

« Un petit gobelet de verre d'environ 7 centimètres de haut sur 4 centimètres de diamètre, contenant de l'eau, est chauffé à environ 70° ; on y projette un petit morceau de paraffine, de manière qu'après fusion il forme un œil de 6 millimètres de diamètre au plus. Dès qu'il est fondu, on plonge dans l'eau, un thermomètre normal de Celsius, de façon que le réservoir soit entièrement immergé. Au moment où la bulle de paraffine se recouvre d'une pellicule, on lit le point de solidification. Pendant l'essai, on recouvre le gobelet de verre d'une plaque de verre, afin d'éviter l'action des courants d'air ; lors de la lecture du thermomètre, l'haleine de l'observateur ne doit pas atteindre la bulle de paraffine. »

On doit opérer dans un laboratoire à température constante ; le gobelet de verre ne doit être qu'à moitié plein d'eau, autrement le refroidissement par l'air est plus considérable, et le point observé est trop élevé. Dans les mélanges de paraffines de fusibilité et consistance différentes, les erreurs sont très faciles à commettre. Enfin, la température de l'eau ne doit pas trop dépasser celle de la paraffine, sans quoi l'œil s'étale trop et le point de solidification observé est trop bas ; si la température est la même, la paraffine présente une surface supérieure convexe et le point de solidification est trop haut.

3. *L'appareil de SHUKOFF*⁴ est employé depuis quelque temps pour la détermination du point de solidification des paraffines dans l'industrie des lignites. Cet appareil (fig. 116) est une transformation commode de l'appareil bien connu de DALICAN et FINKNER, pour la détermination du point de solidification des corps gras. On prend ici, comme point de solidification, la température pour laquelle le thermomètre reste longtemps stationnaire pendant le refroidissement de la paraffine fondue ; ou bien la température maxima à laquelle le thermomètre monte de lui-même, après un court arrêt, sans apport de chaleur extérieure.

Dans les masses paraffineuses qui ne contiennent pas une forte

⁴ *Chem. Ztg.*, 1901, n° 95, p. 25.

addition d'acide stéarique, on observe seulement l'arrêt du thermomètre, et non l'ascension spontanée de la température.

D'après les prescriptions de SHUKOFF, on fond 30—40 grammes de la masse à examiner dans le récipient *a*. Dès que la température de la masse s'est abaissée jusqu'à 5° au-dessus du point de solidification, on agite l'appareil fortement et régulièrement, jusqu'à ce que le contenu soit devenu nettement trouble et opaque. On observe alors, sans remuer, jusqu'à quel point le thermomètre s'arrête, ou bien jusqu'à quelle température maxima il monte, après l'arrêt.

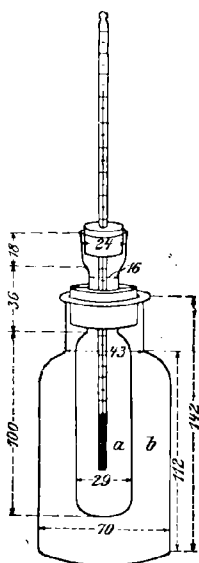


Fig. 116 — Appareil de Shukoff, pour la détermination du point de solidification de la paraffine.

Les résultats obtenus avec la méthode de SHUKOFF diffèrent tout au plus de quelques dixièmes de degré, pour une même substance, et sont beaucoup plus concordants que ceux que l'on obtient avec la méthode de Halle. Avec les meilleures paraffines pour bougies, le commencement et la fin de la fusion au tube capillaire diffèrent de 2 à 4° tout au plus. Le début de la fusion est au-dessus de 50° et la fin entre 53 et 55°. Les qualités inférieures commencent à fondre dès 47—48°. La fin de la fusion et la fin de la solidification, déterminées par la méthode de

Halle, sont très rapprochées, rarement la différence atteint 2°. Les valeurs obtenues par la méthode de Halle sont généralement plus basses que celles que l'on obtient par le tube capillaire pour la fin de la fusion, et ils coïncident généralement avec les déterminations effectuées d'après SHUKOFF.

GRÄFE a montré que dans le cas de mélanges de paraffine dure ou de cire minérale avec des paraffines molles de moindre valeur, on doit employer, pour reconnaître exactement le caractère de l'échantillon, une méthode comprenant, comme celle de SHUKOFF, l'observation du point de solidification.

L'addition d'anilides des acides gras supérieurs, de rétène, etc., dans le but d'élever le point de fusion des paraffines à bougies, élève notablement le point de solidification dans les méthodes optiques employées pour la détermination du point de solidification (*b*, 1 et 2),

en ce sens que ces corps cristallisent à une température où la paraffine est encore complètement fondue.

4. La détermination du point de goutte (d'après FINKENER) est prescrite seulement par l'administration des douanes allemandes, pour la distinction de la paraffine et de la cérésine. Le mode opératoire est décrit p. 263.

c. La détermination de la colophane, est effectuée comme pour la cérésine par ébullition avec de l'alcool à 70 p. 100 (v. p. 318).

d. Les additions diverses et les impuretés sont déterminées d'après les procédés décrits pour les huiles minérales.

Pour les bougies de paraffine fabriquées, on fait encore les essais suivants :

e. Teneur en paraffine molle et en paraffine dure. — Elle est déterminée d'après la page 25.

f. Essai de flexion. — Cet essai fournit des indications sur la tendance plus ou moins grande qu'ont les bougies à se courber, tendance qui dépend de la teneur en paraffine molle ; on l'effectue de la manière suivante :

Les bougies longues de 22 centimètres, avec 16 millimètres de diamètre à la pointe et 18 millimètres à la base, sont introduites par la tête dans les trous d'une planche disposée verticalement, et on observe l'inflexion produite par leur propre poids.

La partie extérieure de la bougie est de 21 centimètres. Après une heure, dans une enceinte à 22°, on mesure l'inflexion en millimètres. La paraffine composant la bougie est d'autant plus mauvaise que la flexion est plus grande.

Dans le cas où les bougies sont d'une autre forme, on les ramène d'abord à la forme indiquée. Pour cela, on les fond un peu au-dessus du point de solidification, on coule dans un moule chauffé, et on laisse refroidir jusqu'à solidification, en plongeant le moule dans de l'eau à la température de la chambre.

L'essai de flexion ne doit être fait qu'au moins 6 heures après l'extraction de la bougie du moule, dont un séjour d'au moins 3 heures dans la chambre d'essais.

VII. Bougies de paraffine et bougies de composition

a. Définition. — Toutes les bougies de paraffine contiennent une petite quantité de stéarine, 1—2 p. 100, dans le but de faciliter le démoulage. Les bougies de *composition* sont celles qui contiennent une proportion plus élevée de stéarine (en règle générale, un tiers de stéarine). Par suite de la forte addition de stéarine, les bougies perdent la transparence des bougies de paraffine, et prennent l'aspect des bougies de stéarine de valeur plus élevée. L'addition de stéarine est constamment contrôlée pendant la fabrication, afin qu'elle reste comprise entre des limites convenables. La limite inférieure est fixée par l'apparition de la transparence du mélange, lorsque l'addition de stéarine est trop faible; la limite supérieure est commandée par la différence de prix entre la paraffine et la stéarine. D'après KREY¹, la teneur en stéarine des bougies de composition peut varier de 2—3 p. 100, de la tête à la base; cette différence provient, dit GRÄFE², des couches à températures différentes que l'on rencontre dans l'eau de réfrigération, dans laquelle on plonge les bougies fondues pour les solidifier.

Dans la fabrication des bougies de composition, on emploie une marque de paraffine inférieure, fondant vers 50°. Lorsque la paraffine, ajoutée dans les bougies de composition, fond notablement au-dessous de 49°, on a affaire à une mauvaise qualité.

Le point de fusion des mélanges de stéarine et de paraffine se trouve, conformément à la loi de RAOULT, au-dessous du point de fusion moyen calculé.

b. Bougies à l'alcool. — Dans ces dernières années, on a livré au commerce des bougies offrant l'aspect extérieur des bougies de stéarine blanches, bien que possédant une teneur en stéarine notablement plus faible que celle des bougies de composition. Ce résultat est obtenu par addition d'alcool à la paraffine. L'alcool s'évapore peu à peu, surtout pendant la combustion, et les bougies deviennent de plus en plus transparentes.

¹ *Braunkohle*, III, 109.

² *Das bitumen der Braunkohle*, in *Braunkohle*, 1904, III. Jahrg., 97-98.

c. Examen. — L'examen des bougies de composition comprend avant tout le dosage de l'acide stéarique (y compris l'acide palmitique), lequel, on le sait, est l'élément le plus cher. Ce dosage s'effectue simplement par titrage de la matière en solution éthéro-alcoolique au moyen de la soude alcoolique normale décime. La teneur en acide oléique ou isooléique (indice d'iode 90,4) s'obtient par détermination de l'indice d'iode (voy. Chap. III, Graisses, huiles et cires). La qualité est naturellement d'autant meilleure que la teneur en acide oléique est plus faible.

VIII. Cire de lignite (Montanwachs)

Les parties bitumineuses contenues dans le lignite sont, comme on l'a dit plus haut, moins complètement extractibles par la benzine ou le benzène, que par distillation sèche ; 40 à 50 p. 100 de ces matières, parfois aussi jusqu'à 90 p. 100, restent dans le charbon, avec le procédé par extraction. Le point de fusion du bitume extrait est entre 70 et 80°, il est quelquefois plus élevé et quelquefois aussi beaucoup plus bas. D'après SCHEITHAUER ¹, le point de fusion du bitume dépend à la fois du dissolvant employé et de la nature du charbon traité.

Le bitume extrait consiste, d'après HELL ¹, G. KRAEMER et SPILKER ², en esters d'acides à poids moléculaires élevés, en acides libres, et combinaisons sulfurées. HUBNER ³ a trouvé dans le bitume un composé cétonique C¹⁶H³²O.

Par distillation sèche, le bitume se décompose en hydrocarbures saturés et non saturés, en composés acides et basiques, eau et acide carbonique, ainsi qu'il ressort de la composition du goudron.

RANDONR ⁴ a d'abord cherché, en 1869 et 1878, à obtenir le bitume en traitant le lignite par la vapeur ; ce traitement, trop coûteux, donnait un mélange de goudron et de bitume solide. C'est seulement en 1897 que E. v. BOYEN ⁵ a repris, avec succès cette fois, l'extraction du

¹ *Angew. Chem.*, 1900, 555.

² *Ber.*, 1902, p. 1.212.

³ *Inaugural Dissertation*, Halle, 1903.

⁴ Brevet allemand, n° 2.232.

⁵ Brevet allemand, n° 101.373, du 1^{er} juillet 1897.

bitume, en traitant le lignite encore humide par la vapeur surchauffée, ou le lignite sec par des dissolvants. Le bitume est transformé en *cire de lignite*, au moyen de distillations répétées avec de la vapeur surchauffée à 250°. On obtient ainsi un produit blanc, cristallisé, fondant au-dessus de 80°.

La cire de lignite n'est jusqu'à présent que peu répandue dans le commerce, et en petites quantités seulement, c'est pourquoi il n'existe pas encore, pour cette matière, de méthode d'essai ayant fait ses preuves.

La cire de lignite brute est examinée comme la cire minérale brute, au point de vue des impuretés mécaniques, du point de fusion et des additions étrangères, autant que cela est possible d'après les constantes connues (voy. aussi, paraffine à bougies, p. 308 et suiv.). Le produit purifié est examiné de la même manière au point de vue de la fusion et de la solidification, et des additions de matières étrangères.

B. Goudron de schiste

Les schistes que l'on distille actuellement en Ecosse donnent seulement de 8 à 14 p. 100 de goudron, tandis que le *charbon de boghead* traité antérieurement en donnait jusqu'à 35 p. 100. Le *schiste bitumineux* de Messel donne 6—10 p. 100 de goudron. L'essai de distillation s'effectue comme pour la houille.

	Goudron de schistes écossais	Goudron de Messel
Naphte	4 p. 100	4 p. 100
Distillatum huileux	48 »	50-55 »
Paraffine brute	12 »	12-15 »
Coke, gaz et pertes.	35 »	33 »

Industriellement, on distille avec de la *vapeur surchauffée* dans des cornues verticales, travaillant d'une manière continue, du système HENDERSON et JOUNG-BEILBY. Les *gaz dégagés* sont brûlés sous les cornues avec les schistes de moindre valeur ou déjà transformés en coke, ils servent en outre pour l'éclairage des ateliers et pour action-

ner les moteurs. Les eaux distillées contiennent 0.6 p. 100 d'ammoniaque et servent à la préparation du sulfate d'ammonium ; à Messel, elles contiennent en outre de la pyrocatechine.

Le *goudron de schiste* (densité = 0,850–0,900, point de fusion très variable) est distillé de la même manière et dans les mêmes appareils que le goudron de lignite, mais sans épuration chimique préalable ; la distillation a toujours lieu dans le vide, à Messel, rarement en Ecosse. L'adjonction de vapeur d'eau pendant la distillation n'altère pas le goudron de schiste. Les huiles distillées sont sensiblement les mêmes que dans le cas du goudron de lignite, elles sont traitées et examinées de la même façon. A Messel, la cristallisation de la paraffine s'effectue en agitant constamment. On emploie partout pour obtenir la cristallisation un refroidissement artificiel, produit par des machines frigorifiques.

C. GOUDRON DE TOURBE

I. Technologie

Le grand développement des tourbières a déjà donné naissance à un grand nombre de problèmes et de brevets se rapportant à une bonne utilisation des dépôts de tourbe. L'essentiel est tout d'abord d'enlever économiquement, et d'une manière indépendante de l'état atmosphérique, les 90 p. 100 d'eau contenus dans la tourbe, en réduisant en même temps son volume. Le procédé le plus économique pour obtenir ce résultat est la distillation en vase clos, avec utilisation des gaz pour sécher la tourbe. Après compression et séchage préalable, la tourbe peut se conserver dans des hangars ou se transporter, sans subir d'altérations. Les autres brevets relatifs au séchage sont la plupart trop compliqués et ne permettent pas une diminution suffisante du volume de la tourbe.

La distillation de la tourbe est poussée, soit jusqu'à complète transformation en coke, — ce dernier est alors utilisé en métallurgie à la place du charbon de bois, — soit jusqu'à une demi-carbonisation, de manière à obtenir un bon charbon de chauffage. Comme produits distillés on a 4 ou 2 p. 100 de goudron, 40 ou 36 p. 100 d'eaux ammoniacales, 21 ou 12 p. 100 de gaz.

Le goudron de tourbe est traité par distillation, comme celui de lignite, pour phlogène, huile solaire, huile à gaz, paraffine et créosote.

II. Analyse

a. Pour l'essai de distillation sèche au laboratoire, on distille un bon échantillon moyen d'environ 0,5 kilogramme dans une cornue de fer. La teneur en cendres ne doit pas dépasser 6 à 8 p. 100. Comme pour le lignite, on prendra les 70 p. 100 du goudron obtenu comme rendement industriel.

Les eaux distillées, conformément à la position naturelle de la tourbe entre le bois et le charbon, contiennent principalement de l'ammoniaque, de l'alcool méthylique et de l'acide pyroligneux.

b. Analyse des eaux ammoniacales. — *L'ammoniaque* est déterminée par distillation avec la soude et absorption dans l'acide sulfurique demi normal et calculée en sulfate d'ammonium (1 centimètre cube d'acide demi normal = 0,333 gramme de sulfate d'ammonium). *L'acide acétique* est distillé après addition d'acide phosphorique (1 centimètre cube de soude normale. = 0,079 gramme d'acétate de calcium). *L'alcool méthylique* est dosé à l'état d'iodure de méthyle ¹, après plusieurs rectifications dans un appareil à colonne.

La composition chimique des goudrons de schiste et de tourbe est, qualitativement, très voisine de celle du goudron de lignite, mais elle en diffère beaucoup au point de vue quantitatif ².

D. CIRE MINÉRALE (CÉRÉSINE)

I. Origine, propriétés et composition

La *cire minérale brute* provient principalement de Galicie, où on l'exploite dans des mines. Elle se présente sous forme d'une masse

¹ Prescription du gouvernement anglais, voy. M. KLAR, *Traité pratique des emplois chimiques du bois*, édition française par L. GAUTIER, p. 304. CH. BÉ-RANGER, Paris.

² Le goudron de tourbe donne en moyenne : huiles lampantes 10—20, huiles moyennes 10—20, paraffine 1—4, créosote 30—40, coke et pertes 20—30 p. 100.

cireuse noire, à surface terne, d'odeur faiblement bitumineuse, à peine appréciable. Elle fond suivant la qualité, et suivant la teneur en huiles, entre 60 et 85°; elle est amorphe, contrairement à la paraffine. La partie principale de la cire minérale est constituée par des carbures saturés à poids moléculaires élevés C^nH^{2n+2} , le reste comprend des carbures non saturés et des substances oxydées colorées.

II. Epuration

La cire minérale brute ou *ozocérite* est habituellement purifiée par 20 p. 100 d'acide sulfurique concentré, les huiles colorées sont ainsi éliminées, d'où une perte de poids de 20 p. 100 de la cire brute.

La masse acide est ensuite purifiée au moyen du résidu charbonneux provenant de la fabrication des prussiates et on obtient une cire d'un jaune naturel. Si l'on répète l'épuration en filtrant la cérésine au filtre-pressé à chaud, on obtient un produit blanc dont la valeur dépend de la couleur et du point de fusion. La cérésine qui reste dans le résidu charbonneux est extraite par la benzine.

III. Examen du rendement

Le rendement au raffinage s'obtient, d'après B. LACH¹, en chauffant 100 grammes de cire minérale brute avec 20 grammes d'acide sulfurique fumant à 170—180°, jusqu'à cessation du dégagement d'acide sulfureux. Dans la diminution de poids est comprise la perte de cérésine par volatilisation, car l'acide sulfurique a été complètement utilisé. On ajoute alors à la masse chaude 10 p. 100 de poudre décolorante (résidus de la fabrication du prussiate, séchés à 440° environ). Une partie aliquote de la masse refroidie est traitée par la benzine dans l'appareil de Soxhlet. La quantité de l'extrait benzénique correspond au rendement.

IV. Falsifications et essai

La cire minérale et la cérésine sont des produits chers, ils servent dans la fabrication des câbles, des cierges et des bougies de luxe,

¹ Chem. Ztg. 1885, 9, 105.

des rouleaux de calandres, etc., aussi les additionne-t-on fréquemment de paraffine, dont le prix est moindre.

a. La présence de paraffine est souvent difficile à reconnaître.

1. Une forte addition de paraffine se caractérise par une diminution de la *perte au raffinage* pendant le traitement par l'acide sulfurique.

2. La paraffine a un *point de fusion* plus bas que celui de la cérésine, en général 50—54°, pour les paraffines molles jusqu'à 35°, pour les plus dures jusqu'à 60°. La détermination du point de fusion peut donc mettre sur la voie d'une forte addition de paraffine.

3. La *crystallisation* de la paraffine est souvent utilisée, comme moyen de distinction d'avec la cérésine, qui est amorphe.

4. La *densité* de la paraffine (point de solidification : 44—58°) est compris entre 0,867 et 0,915 à 15° ; le point de fusion augmente avec la densité. L'ozokérite, qui fond entre 56—82°, a, suivant le degré du point de fusion, une densité comprise entre 0,912 et 0,943. La densité permet donc de tirer des conclusions sur la pureté.

b. Les additions de colophane sont caractérisées par épuisement à l'ébullition avec de l'alcool de 70 p. 100. Les extraits alcooliques réunis sont filtrés après complet refroidissement, et distillés afin d'éliminer l'alcool. Le résidu est séché à 110°—115°, jusqu'à obtention d'un liquide clair et il est pesé. S'il existe en même temps des acides gras, l'extrait obtenu avec de l'alcool à 70 p. 100 est, après distillation de l'alcool, traité d'après la page 204.

Cette méthode peut servir également à déterminer la colophane dans la paraffine.

c. Les résidus du pétrole brut et les résidus de distillation des huiles minérales se reconnaissent dans la cire minérale, à ce que celle-ci, traitée par la benzine de pétrole donne lieu à d'abondants dépôts d'asphalte, qui sont solubles dans le benzène, et la solution benzénique évaporée laisse une laque noire brillante d'asphalte solide, tandis que la cire minérale brute se dissout presque complè-

tement dans la benzine ou en ne laissant qu'un très faible résidu caractéristique (impuretés mécaniques).

d. Les additions de substances minérales, comme le talc, le kaolin, le gypse, sont caractérisées et dosées par les méthodes usuelles, soit après incinération, soit dans le résidu insoluble dans la benzine.

e. Les additions de stéarine, de palmitine, de cire du Japon, de suif, etc. sont déterminées par le procédé indiqué page 224.

f. Point de fusion, point de solidification, point de goutte.— On les détermine comme pour la paraffine et d'après la page 308. En règle générale, on détermine le point de fusion de la cérésine par la méthode du tube capillaire ; pour la cire minérale brute et dans les examens pour la douane, on prend le point de goutte.

CHAPITRE III

GRAISSES SAPONIFIABLES ET CIRES

A. GRAISSES ET HUILES VÉGÉTALES ET ANIMALES

I. Technologie

Les corps gras d'origine végétale ou animale ont des emplois extrêmement variés ; s'ils sont agréables au goût, on les utilise dans l'alimentation (huiles d'olives, de noix, d'œillette, de soleil, d'arachides, etc.) ; lorsqu'ils ne sont pas siccatifs, on les emploie comme lubrifiants (huile d'olives, de colza, de pieds de bœuf, etc.). Les huiles siccatives sont employées dans la fabrication du vernis, des peintures, etc. Ici, l'huile de lin tient la première place, mais dans la peinture à l'huile on utilise également l'huile de soleil et l'huile d'œillette. Une huile siccative très estimée est l'huile de bois de Chine, que l'on extrait des graines de l'*Aleurites cordata*.

Les huiles qui servent à falsifier les huiles de graissage végétales sont l'huile de coton, l'huile de sésame et les huiles siccatives comme l'huile de lin, l'huile de chènevis, l'huile de noix et l'huile de soleil.

Les huiles de poissons légèrement siccatives, sont des huiles pour machines ; l'huile de spermacéti, une cire dite liquide, étudiée plus loin, est un bon lubrifiant, non siccatif.

Les *huiles végétales* se retirent des graines ou des fruits écrasés, par expression à la presse hydraulique, ou par extraction avec la benzine, le sulfure de carbone, etc.

Les *huiles animales* se préparent par fusion, avec ou sans vapeur d'eau, des organes contenant la graisse, et également par extraction avec la benzine, etc.

Les huiles préparées par extraction sont généralement moins pures que les huiles obtenues par fusion ou expression, parce que les dissolvants entraînent facilement des matières colorantes et des résines.

Ainsi, par exemple, la graisse d'os, dite à la benzine, retirée des vieux résidus d'os, est d'une consistance plus épaisse et d'une couleur plus foncée que la graisse d'os obtenue par expression. Cela tient à la présence, dans la première, de glycérides solides, de savons calciques et d'impuretés. Un grand nombre d'huiles sont utilisées simplement après soutirage de l'huile éclaircie par le repos ou bien après avoir subi un raffinage (par exemple, l'huile de lin). D'autres huiles, en particulier l'huile de colza, doivent toujours subir une épuration avant leur emploi, dans le but d'éliminer les matières étrangères en solution dans l'huile (résine, matières colorantes, gélatineuses, odorantes, etc.). Cette épuration s'effectue généralement par traitement avec l'acide sulfurique, soutirage de l'huile claire et élimination de l'acide sulfurique par des lavages. Il est parfois nécessaire d'éliminer les petites quantités d'acides gras libres que l'on rencontre dans les huiles brutes, et qui peuvent nuire aux mécanismes délicats. Ces huiles sont alors traitées par les quantités correspondantes de composés alcalins (lessive caustique, solution de carbonate de soude, bouillie de magnésie, etc.), que l'on élimine ensuite par décantation ou filtration sur de la mousse, etc. Les huiles d'os et de pieds, utilisées pour le graissage des chronomètres, des montres, des appareils enregistreurs, etc., doivent être absolument exemptes d'acides gras libres, lesquels corroderaient facilement les fins rouages de laiton ou d'acier, et influenceraient ainsi fâcheusement le mouvement de ces rouages.

Le rancissement des graisses et des huiles est presque toujours en relation avec leur décomposition en acides gras libres et en produits de dédoublement de la glycérine. De la glycérine libre ne se produit jamais dans cette décomposition, car elle subit immédiatement une transformation plus avancée. Les huiles riches en acides gras, comme, par exemple, l'huile d'olives rance, ne présentent ja-

mais de dépôts de glycérine, laquelle, on le sait, est insoluble dans les huiles. La séparation des acides gras s'effectue avec une facilité particulière dans la graisse de palme, qui le plus souvent n'est plus formée que d'acides gras libres. On admet que cette rapide décomposition est due à une action enzymatique spéciale, comme cela se produit déjà dans les graines, et, d'après les recherches de CONNSTEIN, HOYER et WARTEMBERG ¹, pour tous les corps gras mis en présence de graines de ricin et d'un acide soluble dans l'eau.

Différents auteurs, par exemple, A. SCHMIDT ², ont démontré la formation d'aldéhydes et de cétones ³ pendant le rancissement des corps gras. JORISSEN a trouvé que le beurre, l'huile d'olive et les huiles de foies de poissons, exposées à la lumière, donnent lieu à la formation de peroxyde d'hydrogène ⁴. L'huile de poisson, exposée à la lumière, ne donne plus la réaction caractéristique avec l'acide nitrique de densité 1,50.

Dans le raffinage des huiles grasses par l'acide sulfurique concentré, un excès d'acide, si la durée de contact est trop grande ou la température trop élevée, peut décomposer une quantité non négligeable d'huile en acides gras libres, acides gras sulfonés et glycérine. Dans le traitement ultérieur par l'eau, les acides sulfonés se scindent en acide sulfurique et en acides gras ; le premier est éliminé, mais les seconds restent dans l'huile en grande partie, comme le montre la comparaison des quantités d'acides libres contenues dans les huiles brutes et raffinées. Cependant quelques huiles raffinées avec soin possèdent une teneur en acides libres nulle ou inférieure à celle qui existe toujours dans les huiles brutes.

Les huiles brutes de colza contiennent rarement moins de 0,7 p. 100 et rarement plus de 1,5 p. 100 d'acides gras libres (calculés en acide oléique). Les huiles de colza, raffinées avec soin, sont quelquefois à peu près exemptes d'acides gras libres, tandis que dans d'autres on en trouve jusqu'à 6 p. 100, par suite de la décomposition due à l'acide sulfurique ; dans les huiles brutes de coton, de pieds de

¹ *Berichte*, 1902, 35, 3958.

² *Anal. Chem.*, 1898, 37, 301.

³ Que l'on peut rechercher au moyen du chlorhydrate de phénylènediamine dans le produit de la distillation à la vapeur.

⁴ *Chem. Ztg*, 1898, 162.

bœuf etc., la teneur en acides libres atteint 28 p. 100 et au-dessus.

D'autres corps servent à l'épuration des huiles grasses, sans présenter l'inconvénient de mettre les acides gras en liberté ; ce sont les lessives de soude et de potasse, et les solutions de chlorure de zinc et d'ammoniaque.

Les substances odorantes, autant qu'elles proviennent des acides gras des huiles rances, sont éliminées par traitement avec des lessives de soude, etc., ou par la vapeur. Ce dernier moyen ne réussit pas pour les huiles de poissons, de sorte que jusqu'à présent on n'a pas encore pu faire disparaître complètement leur odeur caractéristique.

Le blanchiment des huiles s'obtient, soit au moyen d'agents oxydants (bichromate de potassium et acide sulfurique ou chlorhydrique, permanganate de potassium et acide sulfurique, peroxyde d'hydrogène, etc.) ; soit par simple exposition à l'air et au soleil (huiles d'os) ; soit aussi par traitement avec le noir animal, avec une argile fine pulvérisée, ou un hydrosilicate d'aluminium et de magnésium (terre à foulon ou terre de Floride).

Dans ces derniers temps, la terre à foulon a été employée avec succès pour le blanchiment du suif, des huiles d'os, etc. Dans quelques cas, on emploie aussi l'acide sulfureux ou le bisulfite de sodium, qui détruisent la matière colorante par réduction.

Le tableau XXXI donne quelques indications sur les particularités que l'on rencontre dans la fabrication des principales huiles végétales.

II. Composition et synthèse des corps gras

a. Constitution des corps gras (glycérides simples et complexes). —

On nomme corps gras végétaux et animaux les *esters glycériques* des acides gras supérieurs, saturés ou non, que l'on rencontre dans les graines, la pulpe des fruits, et dans le corps des animaux. Ces huiles et graisses sont donc des combinaisons de glycérine, $C^3H^5(OH)^3$, avec l'acide oléique, $C^{18}H^{32}O^2$, l'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, l'acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$, l'acide linolique, $C^{18}H^{32}O$, l'acide linooléique, $C^{18}H^{30}O^2$, etc., qui portent le nom générique de « glycérides ».

TABLEAU XXXI
Extraction des huiles grasses végétales

Nature de l'huile	Huile d'olive (huile de Provence ou de Nice)	Huile de colza	Huile de moutarde (noire et blanche)
Matière première	Pulpe ou noyaux d'olives ; l'huile obtenue avec ces derniers porte le nom d'huile de noyaux d'olives.	Graines de colza.	Graines de moutarde noire ou blanche.
Huile p. 100 dans les graines, etc.	Pulpe 56 Noyaux 42	33-43.	Moutarde noire 45-25 » blanche. 25-35
Extraction de l'huile brute, raffinage et emplois	Fruits écrasés, avec ou sans noyaux. La bouillie est pressée progressivement à la presse hydraulique, d'abord à froid, puis à chaud. <i>Huiles comestibles (ou huiles vierges).</i> — Co sont les plus fines extraites à froid. Les huiles extraites à chaud sont moins pures. Plus impures encore sont les huiles extraites des tourteaux par le sulfure de carbone. <i>L'huile à brûler</i> est obtenue par pression à chaud et clarification. <i>L'huile tournaute</i> ou d'enfer est une huile devenue acide, qui donne des émulsions avec les carbonates alcalins, (dites mordants huileux) et est employée dans la teinture en rouge turc.	En général par pression. Le tourteau, après 2 ou 3 pressions, contient encore 7,5 à 10,1 p. 100 d'huile. Pour l'épuration, 1 p. 100 d'acide sulfurique, 70 p. 100 d'eau à 50° et 1,5 p. 100 de chaux vive, ajoutés sous forme de lait de chaux. Le lait de chaux, employé pour le lavage peut être remplacé simplement par de l'eau. On utilise aussi la filtration, la décoloration au noir animal, etc. L'huile de colza brute sert comme lubrifiant, l'huile raffinée sert pour l'éclairage.	Par pression ou extraction. Les tourteaux servent à préparer l'essence de moutarde. On les traite par l'eau chaude, et après un long repos, on distille. Les graines de moutarde noire donnent du sulfocyanure d'allyle (C ² H ³ CAzS); la moutarde blanche donne C ⁷ H ¹⁰ OAzS. L'huile grasse sert comme lubrifiant, en savonnerie et pour l'éclairage.

TABEAU XXXI (suite)
Extraction des huiles grasses végétales

Nature de l'huile	Huile de ricin	Huile d'arachide	Huile de coton	Huile de sesame
Matière première	Graines du <i>Ricinus communis</i>	Arachides, fruits de la légumineuse <i>Arachis Hypogaea</i>	Graines de coton, <i>Gossypium herbaceum</i> .	Graines du <i>Sesamum orientale</i> et <i>indicum</i> .
Huile p. 100 dans les graines, etc.	50-60.	Noyaux 38-50 Grosses 4,4	20-25, graines décortiquées jusqu'à 40.	47-56.
Extraction de l'huile brute, raffinage et emplois	Généralement par pression, rarement par extraction. Avant le pressage, les graines sont chauffées à 80° C. Le second et le troisième pressage donnent des huiles noires de peu de valeur. Pour l'extraction on emploie le sulfure de carbone ou l'alcool, mais pas la benzine, dans laquelle cette huile est insoluble. Pour la séparation de l'albumine végétale et des matières visqueuses, on fait bouillir avec de l'eau, on laisse reposer à l'abri de l'air et de la lumière, on décante et on décolore par le noir animal.	Comme pour l'huile de sésame. Les huiles fines pressées à froid sont comestibles. L'huile de première qualité est incolore, la seconde qualité est légèrement jaunâtre. La saveur et l'odeur sont analogues à celles de l'huile de Provence. On l'emploie aussi dans la fabrication de la margarine.	Les graines décortiquées sont broyées et pressées à chaud. L'huile brute, très brune, est purifiée par la lessive de soude à 40 ou 45 p. 100. Les matières gélatineuses et colorantes sont entraînées avec le savon formé. La décoloration se fait avec la terre à foulon. L'huile sert dans la fabrication de la margarine et des graisses alimentaires.	On presse généralement trois fois, une fois à froid et deux fois à chaud. L'huile pressée à froid est comestible. L'huile de troisième jet et celle que l'on obtient par extraction servent à la fabrication des savons. L'huile comestible, qui est facile à distinguer, est ajoutée obligatoirement dans la margarine.

La glycérine est combinée dans les graisses, soit au même acide, comme dans la tristéarine, $C^3H^5(C^{18}H^{33}O^2)^3$, soit à plusieurs acides, par exemple, sous forme d'oléodistéarine, $C^3H^5(C^{18}H^{33}O^2)(C^{18}H^{35}O^2)^2$, dans la graisse mkani, ou d'oléopalmitostéarine, $C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)(C^{16}H^{31}O^2)(C^{18}H^{33}O^2)$, comme dans le saindoux.

Jusque dans ces dernières années, on a admis, d'après les recherches de CHEVREUL ¹ et d'autres, que les éléments constituants des corps gras étaient des triglycérides ou des mélanges de ces glycérides, dans lesquels chaque reste glycérique est combiné à 3 molécules d'un seul et même acide gras.

Dans les vieilles huiles, on trouve également des *diglycérides*; par exemple, REIMER et WILL ² ont trouvé de la *diérucéine*, $C^3H^5(C^{22}H^{41}O^2)^2$ OH, dans une vieille huile de colza. Ce composé a dû se former vraisemblablement par suite du dépôt d'acide érucéique pendant le rancissement.

J. BELL, par des observations indirectes, a admis la présence dans le beurre de vache d'un mélange de la formule: $C^3H^5(C^4H^7O^2)(C^{16}H^{31}O^2)(C^{18}H^{33}O^2)$, ou oléo-palmito-butyrine, que A.-W. BLYTH et ROBERTSON ³ ont ensuite isolé du beurre de vache.

Plus tard, HEISE ⁴ a trouvé l'oléodistéarine, $C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)^2 C^{18}H^{33}O^2$, dans la graisse mkani, des graines de l'arbre à beurre de l'Afrique orientale, *Stearodendron Stuhlmanni* ENGL. et dans le beurre du *Garcinia indica* Chois. dit beurre de Kokum. Les travaux de HEISE ont été confirmés par HENRIQUES et KÜNNE ⁵, dans leur étude sur les combinaisons chloroiodées de ce glycéride.

Enfin, HOLDE et STANGE ⁶ ont séparé de l'huile d'olive un mélange de glycérides, de la formule brute: $C^3H^5(C^{18}H^{33}O^2)(C^{17}H^{33}O^2)^2$; une étude plus complète de l'acide heptadécyclique, supposé existant dans ce glycéride, a montré que ce dernier n'est en réalité qu'un mélange d'acide palmitique avec divers acides à poids moléculaires élevés, au moins jusqu'à l'acide arachidique, $C^{20}H^{40}O^2$. Les recherches de

¹ *Les corps gras d'origine animale*. Paris, 1815-23, nouvelle édition, 1889.

² *Berichte*, 1886, 19, 3320.

³ *Journ. of the Chem. Soc.*, 1889.

⁴ *Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt*, 1896, 540; 1897, 306. *Chem. Revue*, 1899, 91.

⁵ *Chem. Revue*, 1899, Heft 3.

⁶ *Ber.*, 1901, 34, 2402.

l'auteur ¹, celles de GÉRARD sur l'huile de datura, de NÖRDLINGER sur le beurre de palme, et de KREIS et HAFNER sur le saindoux, conduisent au même résultat, de sorte que l'existence d'un acide margarique naturel, que CHEVREUL croyait avoir trouvé dans la graisse humaine, doit être rayée de la science. De même, la présence dans les corps gras naturels d'autres acides saturés à nombre impair d'atomes de carbone, comme l'acide $C^{15}H^{30}O^2$, paraît très discutable. Il est plus vraisemblable d'admettre provisoirement que les corps gras ne contiennent que des acides saturés à nombre pair d'atomes de carbone. De même, les rares acides non saturés, à nombre impair d'atomes de carbone, trouvés jusqu'ici, mériteraient un nouvel examen.

On a trouvé encore des mélanges de glycérides dans le beurre de cacao ², dans le saindoux ³, dans les suifs de mouton et de bœuf ⁴. Les résultats obtenus par KLIMONT et FRITZWEILER sont contradictoires, le premier a trouvé 6 p. 100 d'oléodistéarine dans le beurre de cacao, tandis que le second n'en a pas trouvé du tout.

HOLDE ⁵ a montré que le point de solidification relativement bas des corps gras liquides, riches en acides gras peu fusibles (les acides palmitique, stéarique et arachidique, par exemple, existent dans la proportion de 45 p. 100 dans l'huile d'olive solidifiable au-dessous de 0°), est dû à la présence de glycérides mixtes.

b. Les propriétés des différents acides gras qui entrent dans la composition des glycérides sont résumées dans le tableau XXXII.

c. Synthèse des corps gras. — On prépare, par exemple, artificiellement les mono-di- et tri-stéarine, la palmitine, etc., en chauffant les quantités correspondantes de glycérine et d'acides gras libres, à de hautes températures (à 200-260°, par exemple), dans un tube scellé à la lampe ⁶. Les mono et diglycérides $C^3H^5(OH)^2(OR)$ ou

¹ Ber. 1903, XXXVIII, 1247.

² KLIMONT, Ber., 1901, XXXIV, 2636, et FRITZWEILER, *Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt*, 1901, XVIII, 371.

³ KREIS et HAFNER, Ber. 1903, XXXVI, 2766.

⁴ ANSEN, *Arch. f. Hygiene*, 1902, XLII.

⁵ *Berichte*, 1902, XXXV, 4307.

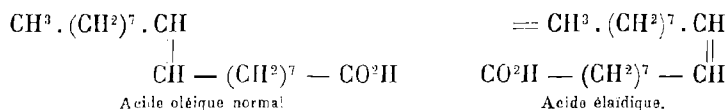
⁶ BERTHELOT, *Ann. d. Chim. et de Phys.* [3] 1854, XLI, 420; *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris, 1900, II.

$C^3H^5OH(OR)^2$ ont été préparés par KRAFT ¹ et GUTH ² en chauffant les sels des acides gras avec de la chlorhydrine. Les mono et diglycérides préparés dans cette synthèse, chauffés avec de l'anhydride acétique, se transforment en triglycérides mixtes : $C^3H^5OR(OC^2H^3O)^2$ et $C^3H^5(OR)^2(C^2H^3O)$. Les triglycérides purs s'obtiennent, d'après BERTHELOT, en chauffant les mono et diglycérides avec les acides correspondants, ou bien, d'après GUTH, PARTHEIL et v. VELSEN ³, en chauffant la tribromhydrine avec les sels de sodium ou d'argent des acides gras. Récemment GRÜN ⁴ a préparé les diglycérides en chauffant la glycérine disulfonée, $C^3H^5,OH,(OSO^3H)^2$, avec des acides gras en solution sulfurique.

On a encore obtenu des diglycérides mixtes en chauffant des mono et diglycérides avec des acides gras, par exemple, l'oléo-distéarine en chauffant l' α -distéarine avec l'acide oléique.

III. Recherche sur la constitution des matières grasses

Les acides oléiques et ricinoléiques, qui sont liquides, se transforment sous l'action de l'acide nitreux en acides isomères solides : le premier en acide élaïdique, point de fusion 44°,5 ; le second en acide ricinélaïdique, point de fusion 53°. De même, la trioléine et la triricinoléine liquides subissent des transformations analogues, d'ordre stéréochimique, d'après BARUCH ⁵.



C'est aussi sur la réaction précédente que repose le procédé indiqué par FINKENER pour l'essai de l'huile d'olive et des autres huiles non siccatives, riches en oléine.

D'après E. MOLINARI et E. SONCINI, une molécule d'acide oléique, dans le traitement par l'ozone, fixe 3 atmes d'oxygène ou une mo-

¹ Ber., 1903, XXXVI, 4339.

² Zeits. für Biologie, XLIV, N. 26, I, 78.

³ Archiv. d. Pharm., 1900, CCCXXXVIII, 267.

⁴ Ber., 1905, XXVII, 2284.

⁵ Ber., 1893, XXVII, 473.

Acides gras contenus dans les glycérides
(Les acides isomères obtenus artificiellement sont entre parenthèses.)
TABLEAU XXXII

Formule	Noms	Poids moléculaire	Point de fusion en degrés centigrades	Point d'ébullition en degrés centigrades	Provenance principale	Point de fusion de l'estér éthylique, en degré centigr.
<i>Acides saturés C_nH_{2n+2}O₂ des corps gras.</i>						
C ² H ⁴ O ²	Acide acétique	60	Point de solid. + 17,5	118 à 760 mm.	Huile de macassar	—
C ⁴ H ⁸ O ²	» butyrique	88	— 6,5	162,3 » 760 »	Beurre de vache	—
C ⁶ H ¹² O ²	» caproïque	116	et de solid. < — 18	199,7 » 732 »	Beurre de vache et huile de noix de coco	—
C ⁸ H ¹⁶ O ²	» caprylique	144	+ 16,5	237 » 760 »	Idem	—
C ¹⁰ H ²⁰ O ²	» caprique	172	+ 31,4	270 » 760 »	Idem	—
C ¹² H ²⁴ O ²	» laurique	200	43,6	102 » 0 »	Huile de laurier et beurre de coco	—
C ¹⁴ H ²⁸ O ²	» myristique	228	53,8	121-122 à 0 »	Beurre de muscade et de coco	—
C ¹⁶ H ³² O ²	» palmitique	256	62,6	139 à 0 »	Beurre de palme, cire d'abeilles et blanc de baleine	—
C ¹⁸ H ³⁶ O ²	» stéarique	284	69,5	A 15 mm. — 232 } A 0 » = 155 }	Suif	33,7
C ²⁰ H ⁴⁰ O ²	» arachidique	312	77	—	Arachides	50
C ²² H ⁴⁴ O ²	» béhénique	340	82	—	Huile de behen	49
C ²⁴ H ⁴⁸ O ²	» lignocérique	368	80,5	—	Huile d'arachides	55
C ²⁶ H ⁵² O ²	» carnaubique		72,5	—	Cire de carnauba	—
C ²⁸ H ⁵⁶ O ²	» cérotique	396	77,8	—	Cire d'abeilles	60
C ³⁰ H ⁶⁰ O ²	» mélissique	424	89	—	» »	73

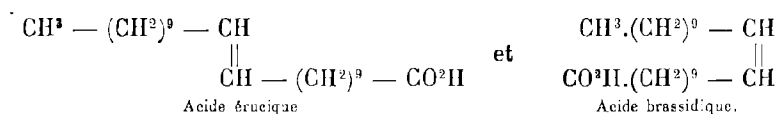
TABLEAU XXXII (suite)

Formule	Noms	Poids moléculaire	Point de fusion en degrés centigrades	Point d'ébullition en degrés centigrades	Provenance principale
$C^8H^{16}O^2$	Acide tiglique	100	+ 64,5	198,5 à 760 mm.	Huile de croton
$C^{18}H^{34}O^2$	» oléique	282	+ 14	453	Presque toutes les huiles végétales
	(Acide élaïdique)		+ 44,5	454	
	(Acide isoléique)		45	479	
$C^{22}H^{42}O^2$	Acide rapinique	—	—	—	Huile de colza
	» érucique (acide brassidique)	338	54	—	Huile de colza
<i>Acides de la série de l'acide linoléique CⁿH²ⁿ⁻⁴O²</i>					
$C^{18}H^{32}O^2$	Acide linoléique	280	< - 18	—	Huiles siccatives Graisse de Picramnia Huile de bois
	» <i>tartrique</i> (?)		+ 50,5	—	
	» éléomargarique		+ 48	—	
<i>Acides de la série de l'acide linoléique CⁿH²ⁿ⁻⁶O²</i>					
$C^{18}H^{30}O^2$	Acide linoléique	278	—	—	Huile de lin Huile de lin (?)
	» isolinoléique		—	—	
<i>Acides saturés hydroxylés CⁿH²ⁿ⁻³O³</i>					
$C^{16}H^{32}O^3$	Acide lanopalmitique	272	88	—	Cire de suint Cire de cochenille
	» coccerique		93	—	
$C^{18}H^{34}O^3$	Acide ricinoléique	298	+ 5	—	Huile de ricin
	» ricinoléidique		53	—	
	<i>Acides hydroxylés de la série de l'acide ricinoléique CⁿH²ⁿ⁻²O³</i>				
$C^{22}H^{42}O^4$	Acide japonique (?)	370	118	—	Cire du Japon
	<i>Acides bibasiques CⁿH²ⁿ⁻⁴(COOH)²</i>				

lécule d'ozone. Le produit d'addition, $C^{18}H^{32}O^3$, se transforme par chauffage, presque quantitativement, en une molécule d'acide n-caprylique, et une d'acide cétyque, $C^{16}H^{32}O^3$, c'est pourquoi la double liaison de l'acide oléique doit être au milieu. L'acide linolique, comme l'acide oléique fixe 2 molécules d'ozone ¹.

Un autre isomère de l'acide oléique est l'acide isooléique, qui se forme dans la distillation de la stéarine.

La même relation stéréochimique, qui existe entre l'acide oléique et l'acide élaïdique, existe également entre les acides brassidique et érucique.



Les produits d'oxydation qui se forment dans le traitement des acides oléiques, etc., par le permanganate de potasse en solution alcaline, seront décrits p. 339; ils servent à caractériser ces acides ².

ALBITZKY ³, dans l'oxydation des acides oléique et érucique par l'acide hypochloreux et la potasse caustique ou par les persulfates, obtint, en solution acide, les mêmes dioxyacides fondant à 90°,5—100°, qui se forment dans l'oxydation de l'acide élaïdique ou brassidique par le permanganate en liqueur alcaline. Par oxydation de ces acides en liqueur acide, on a obtenu les dioxyacides avec point de fusion à 136°,5 ou à 131—133°, qui se forment d'autre part en solution alcaline, à partir de l'acide oléique ou érucique.

En solution neutre ou faiblement alcaline, HOLDE et MARCUSSEN ⁴ ont préparé, à partir de l'acide oléique, l'acide cétooxystéarique, $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^7\text{CO}.\text{CHOH}.\text{(CH}^2)^7\text{-CO}^2\text{H}$, lequel, par oxydation avec l'acide chromique et l'acide acétique cristallisable, se transforme en acide stéaroxylique, $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^7\text{CO}.\text{CO}(\text{CH}^2)^7\text{-CO}^2\text{H}$.

¹ *Società chimica di Milano*, in *Chem. Ztg.*, 1903, 745.

² SAUTZEFF, *Journ. f. prakt. Chem.*, [2], XXXIV, 304 et 313.

³ *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 63, et *Ber.*, 1900, XXXIII, 2909.

⁴ *Ber.*, 1903, XXVI, 2657.

IV. Modifications des éléments des corps gras

a. Sous l'action de l'air. — Le rancissement des corps gras, qui est généralement accompagné d'une décomposition des glycérides avec apparition d'acides gras de faible poids moléculaire, a été mentionné précédemment (p. 321). L'acide oléique lui-même, le principal constituant des huiles non siccatives, se modifie peu à l'air. SALKOWSKI ¹, dans de l'acide oléique pur conservé depuis des années, a trouvé un acide cristallisé fondant à 48°. SENKOWSKI ², par détermination des indices d'éther, d'acétyléther, d'iode, etc., a admis la présence dans cette substance, de quantités importantes de stéarolactone, d'acide oxystéarique et seulement de 32,1 p. 100 d'acide oléique. FAHRION ³ explique l'abaissement de l'indice d'iode de l'acide oléique, principalement par suite d'une polymérisation, sans avoir cependant isolé des espèces chimiques définies.

b. Modifications physiologiques des corps gras dans le corps des animaux. — De même que pour la formation des corps gras dans le corps des animaux, les vues sur la résorption des graisses absorbées dans les aliments, sont très divergentes.

Sur le premier point, on admet aujourd'hui que les hydrates de carbone sont les principaux éléments de la formation des corps gras ; une nourriture formée d'albumine ne donne pas lieu à la production de graisse.

Sur le second point, J. MUNCK ⁴ pense que les graisses sont résorbées telles quelles ou à l'état de savon. E. PFLÜGER ⁵, avec la majorité des auteurs, admet, au contraire, que les graisses sont d'abord décomposées avant d'être résorbées, car on ne trouve jamais d'émulsion de graisses dans l'intestin. V. HENRIQUES et C. HANSEN ⁶ confirment les vues de PFLÜGER : au moyen d'une alimentation formée de paraffine et de graisses, ils ont retrouvé la totalité de la paraffine

¹ *Festschrift zum Virchow-Jubiläum*, 1890, 19.

² *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 1898, 434.

³ *Zentralbl. f. Physiologie*, XIV, 421, et *Chem. centralbl.*, 1900, II, 390.

⁴ *Zentralbl. f. Physiologie*, XIV, 421, et *Chem. Centralbl.*, 1900, II, 300.

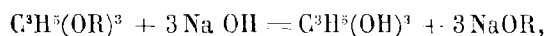
⁵ *Pflügers Arch.*, LXXXII, 303, 23/40.

⁶ *Zentralbl. f. Physiologie*, XIV, 313.

dans les excréta, et établi la complète résorption des graisses. D'après HÖNIG, les graisses les plus faciles à digérer sont également les plus facilement résorbées. LÜHRIG a recherché s'il existe un rapport entre la vitesse de saponification des graisses et leur digestibilité ; il n'a pas trouvé de différence appréciable dans la vitesse de saponification du beurre, de la margarine, du saindoux, de l'huile de coton, de l'huile de sésame, etc., en employant le procédé de saponification à froid (p. 386). Si cette relation existe, il n'y aurait aucune différence dans la digestibilité des corps gras précédemment nommés ¹.

V. Théorie de la saponification

Les corps gras et les cires sont saponifiables par ébullition avec de la soude caustique ; la réaction bien connue est exprimée par la formule suivante :



dans laquelle R représente un radical acide, par exemple $C^{16}H^{31}O$, un résidu d'acide palmitique. D'après les recherches physicochimiques indirectes de GEITEL², le processus de la saponification doit s'effectuer en trois phases : une première molécule d'acide est d'abord séparée du triglycéride, puis une seconde, enfin une troisième. Par exemple, dans le cas de la tripalmitine, $C^3H^5(C^{16}H^{31}O^2)^3$, il se forme successivement d'abord de la dipalmitine, $C^3H^5(C^{16}H^{31}O^2)^2OH$, et ensuite de la monopalmitine, $(C^3H^5)(C^{16}H^{31}O^2)(OH)^2$. GEITEL admet également la présence de mono et diglycérides dans les huiles rances, par suite d'une saponification partielle due à l'eau, ce qui concorde avec la présence de diérucéine dans l'huile de colza, démontrée par REIMER ET WILL³.

LEWKOWITSCH⁴ croit apporter la preuve de cette théorie de la saponification, en déterminant l'indice d'acétyle des corps gras partiellement saponifiés, comme l'huile de coton et le suif ; et, dans la masse partiellement acétylée, l'indice de HENNER (p. 391) et l'indice de saponification. Il part très justement de cette considération, que la tri-

¹ *Chem. Ztg.*, 1900, 647.

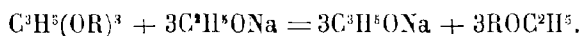
² *Journ. für praktische Chem.*, 1897, LV, 417 et 429, et 1898, 41

³ *Ber.*, 1886, 3320

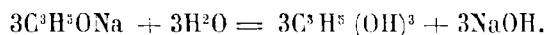
⁴ *Ber.*, 1900, XXXIII, 89.

stéarine, $C^{35}H^{73}(C^{18}H^{35}O^2)^3$, et l'acide stéarique ont pour indice d'acétyle 0, et pour indice de HEHNER 93,73 et 100, tandis que la monostéarine et la distéarine ont pour indices d'acétyle 234 et 84,2, la monoacétylstéarine, de la formule $C^{35}H^{73}(OC^2H^3O)(C^{18}H^{35}O^2)^2$, et la diacétylstéarine ont pour indices de HEHNER 83,3 et 64,2, et il trouve aussi dans un grand nombre de corps gras partiellement saponifiés, qu'il a étudiés, des indices d'acétyle de HEHNER et de saponification, qui fréquemment se suivent dans le sens de la théorie de GEITEL. Mais ces constantes varient toujours d'une façon si irrégulière, que la preuve de la théorie devrait être établie sur des individualités bien définies, comme la tripalmitine et la tristéarine. Les résultats, opposés à cette théorie, obtenue par BALBIANO ¹ avec la tribenzoïne pure, et ceux de HENRIQUES (voy. plus loin) ne sont pas sans importance, car on ne peut les négliger, malgré les récentes objections de LEWKOWITSCH ², tant que ce dernier n'aura pas confirmé la théorie de GEITEL par des résultats exacts ³. Récemment, R. FANTO ⁴, dans ses essais, non pas sur des corps gras, mais sur des glycérides purs, a montré que la saponification par les lessives aqueuses s'effectue avec 3 molécules KOH pour une molécule de triglycéride, c'est-à-dire suivant l'idée de BALBIANO. La saponification par degrés successifs n'a pu être démontrée dans aucun cas.

Bouis ⁵, et plus tard KOSSEL et OBERMÜLLER ⁶ ont montré que les corps gras se saponifient complètement à froid, au moyen de l'alcoolate de sodium en solution étherée, il se forme des éthers éthyliques des acides gras comme produits intermédiaires.



Par l'action de l'eau, qui n'est pas complètement éliminée, il se forme avec C^3H^5ONa , de la glycérine et de la soude, cette dernière saponifie les esters éthyliques.



¹ Ber., 1903, XXXVI, 4574.

² Ber., 1903, XXXVI, 473 et 3766.

³ Ber., 1904, XXXVII, 455.

⁴ Monatsk. f. Chemie, XXV, 2:9 à 928.

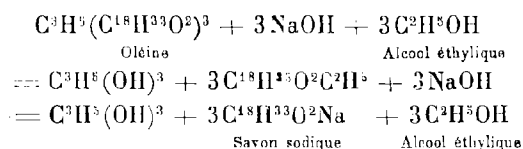
⁵ Comptes rendus, XLV, 35.

⁶ Zeitschr. f. physiol. Chem., 1894, XV, 321, 330.

D'après H. BULL¹ l'alcoolate de sodium seul, sans la présence d'eau, ne peut saponifier les glycérides. Non seulement la saponification, mais aussi la solubilité dans l'éther, est occasionnée par l'addition d'eau. Dans la saponification, il se forme de l'éther éthylique et du glycérate de sodium, insoluble dans l'éther sec. Par cette dernière réaction, l'auteur croit pouvoir déterminer aussi la glycérine dans les graisses ; il n'a pu y arriver dans la glycérine du commerce.

D'après HENRIQUES², les graisses et la plupart des cires en solution dans l'éther de pétrole sont complètement saponifiées à froid par la soude alcoolique en 10 à 12 heures.

Il se forme alors sans doute, comme produits intermédiaires, les esters éthyliques isolés par l'auteur, d'après les formules suivantes :



VI. Méthodes scientifiques pour décomposer les corps gras en leurs éléments.

a. Séparation des acides gras solides et des acides gras liquides.

— 1. *Procédé de Varrentrap.*— Il repose sur la facile solubilité dans l'éther des savons de plomb des acides gras non saturés.

On saponifie 3 grammes du corps gras avec 50 centimètres cubes de potasse alcoolique ; la solution est acidifiée par l'acide acétique neutralisée exactement avec la soude normale décime, et diluée avec 50 centimètres cubes d'eau. On précipite, les savons de plomb de cette dissolution en ajoutant très lentement un mélange bouillant de 30 centimètres cubes de solution d'acétate de plomb à 30 p. 100 et 200 centimètres cubes d'eau. Après refroidissement, on sépare la solution claire des savons de plomb qui adhèrent à la paroi, et on lave complètement les savons avec de l'eau chaude. On sépare ensuite l'eau le mieux possible ; le séchage des savons de plomb doit être évité, car ils s'oxyderaient.

¹ *Chem. Ztg.*, 1900, XXIV, 814 et 845.

² *Angew. Chem.*, 1898, X, 697.

On agite ensuite avec 150 centimètres cubes d'éther, d'abord à froid, puis à chaud, après un court chauffage au réfrigérant à reflux. Lessels de plomb des acides gras solides restent insolubles, on filtre et on lave par décantation avec 30 centimètres cubes d'éther chaque fois, jusqu'à ce qu'une prise d'essai évaporée, puis décomposée par HCl étendu, donne un acide gras solide et non huileux. L'extrait étheré joint à l'éther de lavage est agité avec un excès d'acide chlorhydrique étendu, on lave jusqu'à élimination du plomb et des acides minéraux et on distille l'éther. Cette dernière opération doit se faire dans un courant d'hydrogène, si l'on est en présence d'une forte proportion d'acides non saturés.

Afin de séparer les acides solides, les savons de plomb insolubles dans l'éther sont chauffés, en agitant fréquemment, avec de l'acide chlorhydrique non étendu et de la benzine, jusqu'à ce que la solution benzénique soit parfaitement limpide. Pour achever la décomposition, on agite encore deux fois avec de l'acide chlorhydrique étendu et chaud. On lave ensuite complètement jusqu'à élimination de l'acide minéral, on distille l'éther et on pèse le résidu.

Dans ce procédé, les acides solides ne sont pas complètement séparés des acides liquides. On atteint généralement un état d'équilibre ; une partie des acides liquides reste avec les solides et inversement. Ainsi, les acides solides séparés de l'huile d'olive, par cette méthode, avaient un indice d'iode de 3,6, ceux de l'huile de *Datura* 3,75, ce qui correspond à 3-4 p. 100 d'acides liquides. D'après PARTHEIL et FÉRIÉ¹, la séparation n'est pas quantitative, par suite de la formation de savons de plomb mixtes contenant des acides solides et liquides. Pour caractériser la teneur en acides liquides, il faut toujours donner l'indice d'iode, à côté de la teneur en acides solides.

2. *D'après Farnsteiner.* — Les savons de plomb de tous les acides, préparés comme en 1, sont dissous dans le benzène chaud ; la solution est refroidie à 8-12°, ce qui amène la précipitation presque exclusive des savons de plomb des acides solides. Pour les avoir tout à fait purs, on répète trois fois cette cristallisation. D'après LEWKOWITSCHE², ce procédé serait moins exact que celui de VARRENTRAPP.

¹ *Arch., f., Pharmaz.*, 1903, 552.

² *Analysis*, 1, 383.

3. *Séparation préparatoire de grandes quantités d'acides gras solides, leur teneur étant connue approximativement.* — Les acides gras totaux, séparés de la manière habituelle, sont mis en solution dans l'alcool à 90 p. 100 (30 centimètres cubes de dissolvant pour 10 grammes d'acides gras), et on précipite avec une quantité insuffisante de solution alcoolique d'acétate de plomb, de manière que seuls se forment les savons des acides solides, qui se précipitent en premier.

Pour séparer, les acides solides de l'huile d'arachide (qui contient 10 p. 100 environ d'acides saturés), en vue de l'essai pour acide arachidique, on emploie, par exemple, pour 10 grammes d'acides gras, 1 gramme d'acétate de plomb, qui correspondrait en réalité à 45 p. 100 d'acides gras. Le précipité est filtré à la trompe, recristallisé deux fois dans le benzène, et ensuite décomposé comme il est dit en 1.

b. Dosage de l'acide stéarique dans les mélanges d'acides gras ¹. — Le procédé repose sur la solubilité des acides palmitique, myristique et oléique, etc. dans une solution alcoolique saturée à 0° d'acide stéarique, qui ne dissout pas l'acide stéarique.

Dans un ballon de 150 centimètres cubes avec réfrigérant à reflux, on dissout 0,3 gramme des acides gras solides à examiner, ou 5 grammes d'acides liquides, dans 100 centimètres cubes de solution alcoolique d'acide stéarique saturée à 0° ². La solution est placée pendant la nuit dans une glacière à double paroi, afin qu'elle se refroidisse à 0°. Entre la paroi de bois et le réservoir intérieur en zinc de la glacière, se trouve un intervalle rempli de laine et de sciure de bois; entre les deux couvercles, on place un coussin de laine et de flanelle. Pour produire la cristallisation, le lendemain, on agite doucement le ballon dans l'eau glacée, et on le laisse encore 1/2 heure dans l'eau à 0° ³.

¹ O HEHNER et C.-A. MITCHELL, *The analyst*. XXI, 346.

² La solution est préparée en dissolvant 3 grammes d'acide stéarique dans 1 litre d'alcool chaud, on refroidit dans une glacière à double paroi pendant la nuit et on filtre dans un entonnoir à glace ou en employant le dispositif de la figure 117 ou dans l'entonnoir à glace de la figure 12, p. 26.

³ Comme l'acide stéarique séparé obture facilement le filtre de coton, on doit disposer d'un entonnoir à glace (fig. 12, p. 26), qu'on refroidit avec un mélange de sel et de glace.

La solution alcoolique est alors enlevée à la trompe aussi complètement que possible, pendant que le ballon *a* (fig. 117) reste dans l'eau glacée. La cloche de l'entonnoir aspirateur *b*, qui porte un filtre de coton fin, ne doit pas avoir plus de 6 millimètres de diamètre. Le filtratum doit être clair.

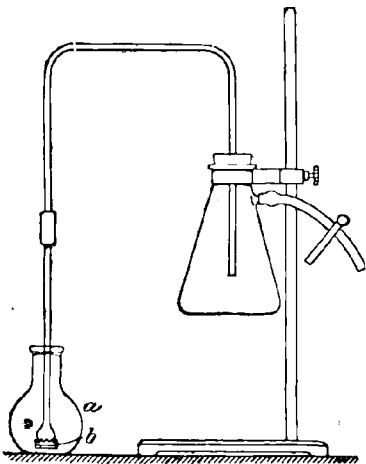


Fig. 117. — Appareil de Mitchell et Hehner pour le dosage de l'acide stéarique.

On lave le résidu 3 fois en employant à chaque fois 10 centimètres cubes de solution alcoolique d'acide stéarique saturée, refroidie à 0°, et ensuite on le dissout dans l'alcool chaud avec les particules qui adhèrent à l'entonnoir et au tube; on évapore l'alcool et on pèse le résidu dans une capsule tarée. On retranche du poids trouvé 0,005 gramme pour tenir compte du liquide de lavage retenu par les parois du verre et par l'acide stéarique cristallisé. Le point de fusion de l'acide stéarique obtenu ne doit pas être au-des-

sous de 68°. Les acides gras étrangers, volatils ou non, saturés ou non saturés, n'influent pas sur le résultat ¹.

Ce procédé, d'après H. KREIS et A. HAFNER ², donne des résultats sensiblement quantitatifs, lorsque la teneur des mélanges en acide stéarique est au moins de 0,1 gramme. Pour des teneurs moindres, les résultats sont inexacts, par suite de phénomènes de sursaturation.

c. Caractérisation des acides liquides obtenus d'après la page 335.

— On a parfois à déterminer la nature et la proportion d'acides gras liquides encore inconnus. On a généralement affaire à l'acide oléique, à l'acide linoléique et à l'acide linoléique.

1. *Indice d'iode.* — Lorsqu'on est en présence d'acide oléique seu-

¹ Cela n'aurait naturellement pas lieu avec des acides gras ayant un point de fusion plus élevé que l'acide stéarique, par exemple, avec les acides arachidique, lignocérique, etc.

² *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs-u. Genussm.*, 103, 22.

lement, ou d'acides encore moins saturés, la détermination de l'indice d'iode (v. p. 395) des acides liquides peut donner d'utiles indications. (Indices d'iode de l'acide oléique 90,07, de l'acide linoléique 181,2, de l'acide linoléique 273,8.)

2. *Séparation d'après Hazura.* — Le procédé de HAZURA¹, pour caractériser ces acides les uns à côté des autres, repose sur l'oxydation par le permanganate de potasse en solution alcaline, qui donne différents oxyacides gras caractéristiques, possédant 2 groupes hydroxyles à la place de chaque double liaison.

Acide oléique	$C^{18}H^{34}O^2$: . . .	Acide dioxystéarique	$C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$ (point de fusion 136°,5)
Acide linoléique	$C^{18}H^{32}O^2$	Acide sativique	$C^{18}H^{32}(OH)^2O^2$ (point de fusion 174°)
Acide linoléique	$C^{18}H^{30}O^2$	Acide linusinique	$C^{18}H^{30}(OH)^2O^2$ (point de fusion 203—206°)
Acide isotinoléique	$C^{18}H^{30}O^2$	Acide isolinusinique	$C^{18}H^{30}(OH)^2O^2$ (point de fusion 173—175°)

Ces oxyacides se distinguent notamment aussi par la manière différente dont ils se comportent vis-à-vis les dissolvants (eau et éther).

Pratique de l'oxydation. — On saponifie 30 grammes d'acides gras liquides par 36 centimètres cubes de lessive de soude à 1,27, on étend ensuite la liqueur avec de l'eau, de manière à faire 2 litres. On laisse couler très lentement, dans cette solution, 2 litres de permanganate de potasse à 1,5 p. 100, en agitant avec la turbine (dans le cas d'acides d'huiles de poissons, il est nécessaire de refroidir). Après un repos de 10 minutes, on ajoute une solution aqueuse d'acide sulfureux, jusqu'à dissolution complète du peroxyde de manganèse.

α. **Produits d'oxydation insolubles dans l'eau.** — Le précipité produit par la décomposition des savons par un acide minéral peut contenir des acides gras non attaqués, de l'acide dioxystéarique et de l'acide sativique.

¹ *Monatsch. f. Chemie*, 1887, 147, 156, 260; 1888, 180, 198, 469, 941, 947; 1889, 190.

Les acides non oxydés encore contenus dans le précipité sont séparés des acides oxydés par dissolution dans la benzine légère (bouillant au-dessous de 50°), qui ne dissout pas les derniers. Les acides indissous sont traités par l'éther (2 litres pour 20 grammes d'acides) à la température ordinaire. L'acide dioxystéarique passe en solution, on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 96°; l'acide sativique reste insoluble, on le fait cristalliser dans l'eau chaude. Il reste quelquefois non dissoutes par l'eau de petites quantités d'acide dioxystéarique.

β. **Produits d'oxydation solubles dans l'eau.** — La liqueur filtrée du précipité, qui peut contenir de l'acide linusique ou isolinusique, est neutralisée par la potasse, puis évaporée jusqu'à $\frac{1}{12}$ - $\frac{1}{14}$ de son volume primitif et enfin acidifiée. Le précipité floconneux brun qui se forme en présence des acides précédents est traité par l'éther pour éliminer l'acide azélaïque et autres produits d'oxydation secondaires. On fait cristalliser dans l'alcool les acides insolubles. L'examen microscopique indique s'il n'y a que de l'acide linusique ou aussi de l'acide isolinusique. Le premier forme des tables rhombiques hémihédres, le second cristallise en aiguilles. Pour séparer ces deux acides, on fait une cristallisation dans une petite quantité d'eau; l'acide isolinusique reste surtout dans l'eau mère.

Ce procédé ne permet qu'une détermination approximative de la composition *quantitative* d'un mélange d'acides liquides, car une partie des acides est modifiée profondément.

3. *Détermination des acides liquides au moyen des produits d'addition bromés.* — D'après HAZURA ¹, HAHNER et MITCHELL ², ainsi que FARNSTEINER ³, les acides non saturés sont caractérisables dans leur mélange par les réactions différentes qu'ils donnent avec le brome.

On obtient en faisant agir un excès de brome sur :

l'acide linoléique : l'acide hexabromostéarique, p. de fusion 180-181°,

l'acide isolinoléique : l'acide hexabromostéarique liquide,

l'acide linolique : l'acide tétrabromostéarique, p. de fusion 113-114°,

l'acide oléique : l'acide dibromostéarique, liquide.

¹ *Monatsch. f. Chem.*, 1887, 463 et 472.

² *Analyst* 1898, 313.

³ *Zeitschr. Unters. der Nahrungs-u. Genussmittel*, 2899, 4.

α. Bromuration d'après Hehner et Mitchell. — On dissout 0,3 gr. d'acides gras dans 10 centimètres cubes d'acide acétique cristallisé. La solution est refroidie à + 5° et additionnée de brome goutte à goutte, jusqu'à coloration brune persistante. La solution est abandonnée pendant 3 heures au repos à la température de + 5°, puis elle est filtrée sur l'amianté et lavée successivement avec de l'acide acétique cristallisable, de l'alcool et de l'éther, en prenant chaque fois 5 centimètres cubes du dissolvant. La solution contient l'acide dibromostéarique, la partie insoluble est formée d'un mélange d'acides hexa et tétrabromodistéarique. Ces derniers sont séchés, pesés et leur teneur en brome est déterminée. Comme d'après la théorie, l'hexabromure contient 63,32 p. 100 de brome et le tétrabromure 53,33 p. 100, on peut calculer la proportion de chaque acide à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned}x + y &= 100 \\ \frac{63,3x}{100} + \frac{53,3y}{100} &= B ; \\ x &= 10 (B - 53,3),\end{aligned}$$

dans lesquelles x est la teneur centésimale en brome de l'hexabromure, y la même teneur du tétrabromure, et B la teneur centésimale en brome du mélange brut des bromures.

Chaque gramme d'acide hexabromostéarique correspond à 0,3667 grammes d'acide linolique, chaque gramme d'acide tétrabromostéarique à 0,4666 d'acide linolique.

β. Bromuration d'après Farnsteiner. — Pour caractériser l'acide linolique à côté de l'acide oléique, dans les mélanges exempts d'acide linoléique, on dissout 1 gramme d'acides dans 10 centimètres cubes de chloroforme, et on ajoute à la température ordinaire environ 1 gramme de brome dissous dans 10 centimètres cubes de chloroforme. Après un certain repos, on distille le dissolvant ; le résidu est repris par la benzine légère (bouillant à 35-68°), dans laquelle le dibromure se dissout facilement, le tétrabromure très peu. Ce dernier peut être identifié par son point de fusion à 113-114°, et son poids moléculaire égal à 600.

Ces deux procédés de bromuration auraient besoin d'être vérifiés.

VII. Dosage de l'huile ou de la graisse dans les graines, les tourteaux, etc.

On épuise, dans l'appareil à extraction de Soxhlet (fig. 418), par l'éther de pétrole ou le tétrachlorure de carbone 100 gr. de matière broyée et séchée à l'air; l'opération est habituellement terminée au bout de 6 heures. Les matières très riches en corps gras ou très mucilagineuses sont mélangées préalablement avec le double de leur poids de sable calciné.

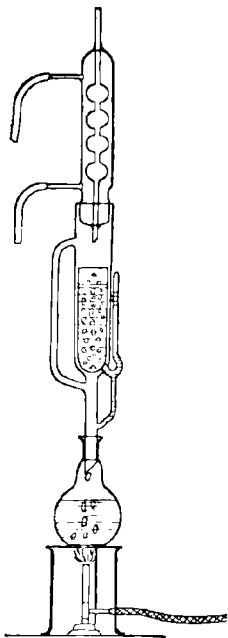


Fig. 418. — Appareil à extraction de Soxhlet.

Si l'on emploie l'éther comme dissolvant, la matière pulvérisée doit tout d'abord être desséchée, les graines ou les tourteaux humides cédant facilement des matières étrangères à l'éther. Les matières qui contiennent des huiles siccatives, comme les graines ou les tourteaux de lin, doivent être desséchées avec grand soin, car ces huiles peuvent devenir insolubles si la température de la dessiccation est trop élevée ou si celle-ci est trop prolongée. Lorsque le séchage a été fait sans précaution, l'extrait est souvent coloré en brun par les matières résinifiées.

L'extraction dans le soxhlet terminée, on filtre la solution s'il est nécessaire, on évapore le dissolvant et on pèse le résidu après séchage. Le tableau XXXI donne la richesse en corps gras de quelques graines (voy. aussi BENEDIKT-ÜLZER, p. 444).

VIII. Examen des caractères extérieurs des corps gras.

Les caractères extérieurs ont ici une importance encore plus grande que dans les cas des huiles minérales pour apprécier la pureté des corps gras.

a. Couleur, transparence et fluorescence. — Les huiles grasses brutes, non blanchies, examinées dans un tube à essais, sont colorées en jaune, vert, jaune brun ou brun foncé. La couleur de l'huile de graines de coton varie parfois du brun foncé au noir verdâtre. Les

huiles raffinées, suivant le degré de raffinage et de blanchiment, sont incolores ou jaune clair. Quelques échantillons d'huiles grasses, pures, par exemple, d'huile d'arachides jaune brun, présentent une fluorescence bleuâtre, très nette sur les bords, pouvant faire supposer, à tort, à une addition d'huile minérale. En général, cependant, les huiles grasses ne sont pas fluorescentes.

b. La consistance des corps gras à la température ordinaire, dépend de la teneur en acides gras solides et liquides, c'est-à-dire en leurs glycérides. Le suif, le saindoux, l'huile de palme, etc., qui contiennent une importante proportion d'acides gras, sont solides ou demi solides, à la température ordinaire. L'huile d'olives, l'huile d'amandes, l'huile de lin, l'huile de graines de coton, l'huile de ricin contiennent principalement des glycérides d'acides gras liquides (acide oléique, linolique, linoléique, ricinique) et sont par suite liquides à la température ordinaire. Les huiles liquides qui contiennent une forte proportion d'acides gras, sous forme d'éthers glycériques à point de fusion élevé ou à l'état libre, par exemple les huiles d'os ou d'arachides d'extraction, se solidifient facilement par un faible abaissement de température. Par contre, une huile, quoique relativement riche en acides gras solides (acides palmitique et stéarique, etc), peut être liquide, si, comme c'est le cas pour l'huile d'olive, les acides gras sont combinés chacun à 1 ou 2 molécules d'acide oléique à l'état d'esters glycériques mixtes fondant à une température pas trop haute ou très peu élevée.

c. L'odeur et la saveur peuvent servir très souvent à caractériser certaines huiles. Les huiles de poisson se distinguent ainsi le plus nettement dans les autres huiles.

Indépendamment de la nature de l'huile, son odeur et sa saveur varient beaucoup avec le mode de préparation et l'ancienneté.

IX. Essais physiques simples.

a. Solubilité.— Toutes les huiles et graisses sont facilement solubles dans l'éther éthylique, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, et, à l'exception de l'huile de ricin, dans l'éther de pétrole et les huiles minérales. La plupart des graisses se dissolvent peu dans l'alcool absolu; la solubilité augmente avec la proportion des acides gras

libres, lesquels sont très solubles dans l'alcool. Le beurre de palme, dont les acides gras sont souvent complètement mis en liberté, est par suite facilement soluble dans l'alcool. L'huile de ricin et l'huile de pépins de raisin, même non décomposées en acides libres, sont facilement solubles dans l'alcool. Les huiles et graisses, qui contiennent des glycérides d'acides gras à faible poids moléculaire, sont plus solubles dans l'alcool, c'est le cas pour l'huile de dauphin et de marsouin, le beurre de coco et de vache, etc. La différence de solubilité des corps gras dans l'acide acétique cristallisable et l'alcool, sert également pour les caractériser.

Les meilleurs dissolvants des corps gras, mais aussi les plus chers, sont le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, employés par les teinturiers-dégraisseurs pour l'enlèvement des taches grasses sur les tissus. Récemment, on s'est beaucoup occupé de remplacer, dans l'extraction des huiles, la benzine, le benzène, le sulfure de carbone, par le tétrachlorure de carbone ininflammable, mais ce dernier attaque peu à peu les métaux, notamment le cuivre des appareils, et il est notablement plus lourd et plus cher que les autres dissolvants.

b. Densité et coefficient de dilatation. — Le poids spécifique des huiles grasses oscille de 0,913 à 0,970. Le poids spécifique le plus faible, 0,913-0,916, appartient aux huiles non siccatives, comme l'huile d'olive, l'huile de pieds, et aussi aux huiles de crucifères, colza et moutarde. La densité croît régulièrement avec l'indice d'iode. Les huiles de ricin, de coton et de pépins de raisin, parmi les huiles grasses liquides, ont, par suite de leur composition spéciale, la densité la plus élevée : 0,955-0,960.

Les acides gras ont comme poids spécifiques 0,920-0,970.

Tandis que le poids spécifique des cires liquides oscille entre 0,876 et 0,838, celui des cires solides varie de 0,960 à 0,999.

La détermination du poids spécifique des produits liquides s'effectue d'après la page 113 et suivantes. Les graisses solides et les cires sont examinées d'après la méthode de flottaison dans l'alcool ; ou à haute température (généralement 100°) à l'aide de la balance de MOHR, en utilisant le dispositif de la figure 46 (page 119). Le picnomètre de SPRENGEL (fig. 43, p. 119) est également employé.

Le coefficient de dilatation des huiles grasses, dont la connaissance

est nécessaire pour calculer la densité, oscille entre 0,000729 et 0,000772 (voy. le tableau suivant).

TABLEAU XXXIII

Coefficient de dilatation des huiles végétales ($\alpha \times 1\,000\,000$)

Température en degrés centigr.	19,0 à 34,48	19,0 à 38,08	34,48 à 46,08	46,29 à 61,27	61,27 à 77,86
Moyenne en degrés centigr.	26,7	28,5	40,3	53,8	69,6
Huile d'olive I	729	751	(779)	785	759
Huile de colza raffinée	736	737	740	744	(741)
Huile d'olive II	763	—	749	745	754
Huiles d'arachides	772	—	746	751	756
Huiles d'œillette	744	—	746	748	754
Huiles de soleil	746	—	742	—	763

c. Point de solidification. — 1. *Corps gras liquides.* — Le point de solidification des huiles grasses se détermine uniquement dans le tube à essais (voy. p. 172) et non dans le tube en U. Pour les huiles grasses, contrairement aux huiles minérales, on active généralement la solidification en agitant avec une baguette de verre. L'agitation doit se faire à peu près continuellement ; sans cette précaution, les corps gras peuvent rester liquides au-dessous de leur température de solidification, et cela pendant des heures.

On trouvera les températures de congélation des huiles grasses dans les tableaux XL à XLV.

2. *Corps gras solides.* — Pour la différenciation des graisses, on détermine plutôt la température de solidification des acides gras que celle des graisses elles-mêmes.

Le point de solidification ou titre est déterminé en Angleterre, en France et en Amérique presque exclusivement par le procédé α .

α . **Procédé de Dalican.** — On saponifie 100 grammes de graisse par la soude alcoolique (voy. p. 380). Après volatilisation de l'alcool, on sépare les acides gras au moyen d'un acide minéral, on les dépouille

de l'eau, on les filtre chauds dans une capsule de porcelaine. Après solidification, on les laisse pendant la nuit dans un exsiccateur. Les acides gras sont alors fondus au bain-marie et coulés jusqu'à mi-hauteur dans un tube à essais de 16 centimètres de long et de 2,5 centimètres de large, placé dans le col d'un grand flacon (de 2 litres environ). On plonge, dans la masse fondue, un thermomètre divisé en $1/5$ de degré, de manière que le réservoir soit au centre des acides gras. Dès que la partie inférieure commence à se solidifier, on agite avec le thermomètre, 3 fois de gauche à droite et inversement, et on observe attentivement le thermomètre. La température, que l'on note à intervalles rapprochés, baisse d'abord, monte ensuite rapidement et se maintient un instant au maximum, pour baisser de nouveau. Le dernier point est le point de solidification (*titertest*).

β. **Procédé de Wolfbauer**, employé principalement en Autriche. — On saponifie 120 grammes de graisse avec 45 centimètres cubes de lessive de potasse à 48 p. 100 ; les acides gras séparés de la manière habituelle sont séchés à 100° pendant 2 heures, la moindre trace d'humidité peut en effet abaisser notablement le point de solidification. La masse fondue est coulée, jusqu'à environ 1,5 centimètre du bord, dans un tube à essais de 15 centimètres de hauteur sur 3,5 centimètres de large, maintenu dans un vase en verre au moyen d'un bouchon. On agite ensuite la masse jusqu'à ce qu'elle devienne trouble. A partir de ce moment, on observe le thermomètre, dont le degré maximum demeuré constant durant quelques minutes est pris comme point de solidification.

γ **Procédé de Shukoff**. (Voy. p. 309.)

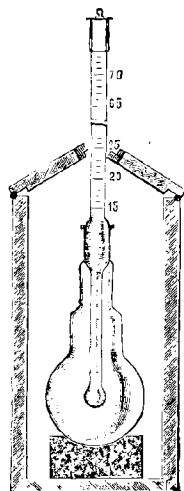
δ. **Procédé de Finkener**¹. — Tandis que dans les méthodes précédentes le point de solidification est déterminé après agitation de la masse, dans le procédé de FINKENER, employé par la douane pour l'essai du suif, du saindoux et des graisses pour bougies, il est pris sans agitation préalable de la masse.

Si le point de fusion est au-dessous de 30°, le produit est déclaré

¹ *Mitt. a. d. Kgl. Techn. Versuchsantalten*, 1889, 27.

analogue au saindoux ; entre 30 et 45°, comme du suif ; au-dessus de 45°, comme matières à bougies. Cependant, le suif de presse, déclaré comme tel, est taxé comme suif, même avec un point de solidification à 50°, s'il ne contient pas plus de 5 p. 100 d'acides libres.

L'appareil de FINKENER, représenté par la figure 119, se compose d'une boîte rectangulaire en bois, avec couvercle à charnières, et d'un ballon de verre de 49-51 millimètres de diamètre, fermé par un thermomètre rodé ; il repose sur un support de liège, au milieu de la boîte. On coule dans le ballon, jusqu'au repère, 150 grammes de la graisse ou des acides gras à examiner, ces corps étant fondus en un liquide parfaitement limpide (après la fusion, ils doivent encore être chauffés pendant 10 minutes au moins dans une capsule en porcelaine non couverte, placée sur un bain-marie bouillant), on porte immédiatement le ballon dans la caisse en rabattant le couvercle et, lorsque le thermomètre est descendu à 50°, on note les températures de 2 en 2 minutes.



Pour les graisses dures, le thermomètre, au bout d'un certain temps, baisse lentement, reste un instant stationnaire, monte à nouveau, atteint un maximum et rebaisse. Le maximum est le point de solidification.

Pour les graisses molles, le thermomètre baisse plus lentement, au bout d'un certain temps, puis reste stationnaire un instant, il baisse ensuite régulièrement. La température observée pendant ce temps d'arrêt est la température de solidification.

Dans les cas douteux, on retire le thermomètre, on place le ballon sur le bain-marie jusqu'à fusion, et on recommence la détermination.

On ne règle la température ambiante que lorsqu'elle est par trop éloignée de la température normale de l'appartement. Le refroidissement de la masse fondue depuis 100° jusqu'à 50° dure environ 3/4 d'heure.

D'après les essais de SUCROFF ¹, les points de solidification obtenus

¹ *Chem. Rev.*, 1899, p. 12-13.

par les procédés de WOLFBAUER et de SCHUKOFF concordent bien entre eux; ceux qui sont obtenus par le procédé de DALICAN sont un peu plus faibles, ainsi qu'il résulte des tableaux suivants (XXXIV et XXXV).

LEWKOWITSCHE¹ fait remarquer, avec raison, qu'il est moins nécessaire de trouver de nouvelles méthodes de détermination du point de solidification, que de généraliser l'emploi d'une méthode déterminée.

TABLEAU XXXIV

	Titre d'après	
	Dalicau	Wolfbauer
Stéarine	51,2	51,5
Suif de mouton	45,0	45,5
Graisse d'os américaine	43,4—5	44,1
» »	43,1—2	43,8
» »	41,5	42,0
Graisse d'os russe	41,4—2	41,7
» »	40,8—9	41,6

TABLEAU XXXV

Titre d'après	
Wolfbauer	Schukoff
51,4	51,5
45,5	45,5
44,0	44,0
43,8	43,8
41,7	41,7
41,6	41,6

d. Détermination de l'indice de réfraction. — Dans bien des cas, par exemple, dans la distinction des huiles de résines et des huiles minérales, l'indice de réfraction seul ou combiné à d'autres déterminations, est un moyen précieux pour la caractérisation des huiles. Il est facile à obtenir et avec peu de matière.

Pour les produits liquides à la température ordinaire, on emploie généralement le réfractomètre d'ABBE² (fig. 120). Pour les matières solides à la température ordinaire, l'appareil est modifié et permet de chauffer le prisme par un courant d'eau chauffé à une température constante (fig. 121). La figure 122 représente un réfractomètre spécial pour l'essai du beurre (*butyroréfractomètre*), construit par ZEISS, d'Iéna. Dans ces trois appareils, on mesure l'angle limite de réfraction totale d'un faisceau lumineux.

1. Maniement du réfractomètre, lecture de l'indice de réfraction

¹ *Analysis*, I, p. 497.

² Construit par ZEISS, Iéna.

et de la dispersion. — On retire le réfractomètre de l'étui en le prenant par le pied et on le place de manière que le double prisme soit dirigé vers l'observateur. On retire l'un des prismes en appuyant sur le ressort, et on le nettoie avec grand soin. On place 1 ou

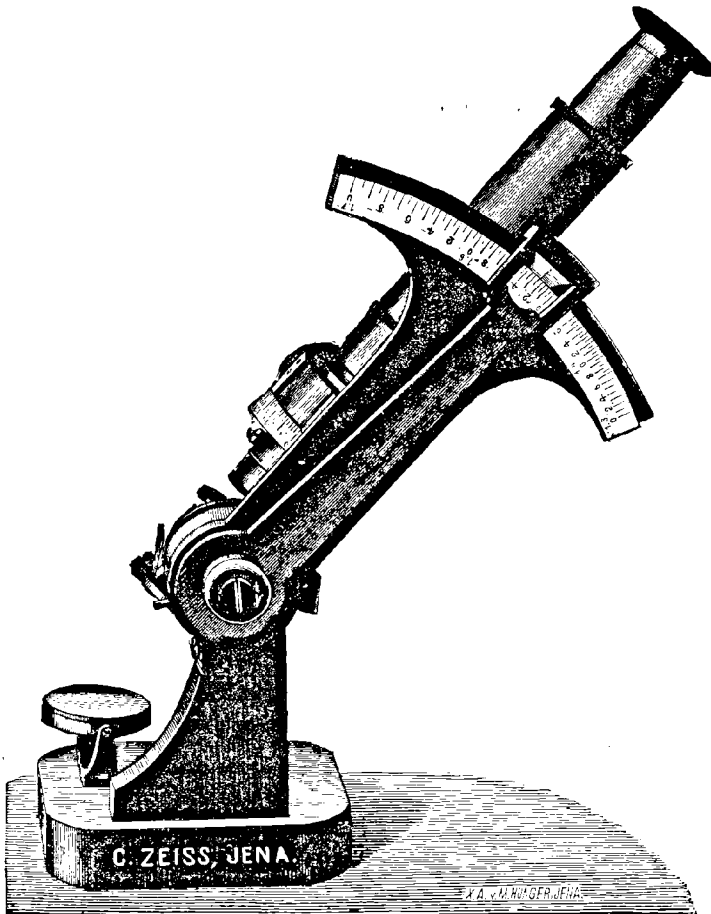


Fig. 120. — Réfractomètre de Abbe.

2 gouttes du produit à essayer sur la surface horizontale du prisme fixe et on replace le prisme mobile dans son logement. On tire la lunette et on l'amène dans la position représentée par la figure 120. On tourne l'indicateur de manière à l'amener au commencement du secteur gradué situé à gauche de l'appareil. On règle l'éclairage au moyen du miroir et on met au point sur le double réticule. On ma-

mœuvre alors l'indicateur lentement vers la partie supérieure, jusqu'à ce que la partie inférieure du champ, jusqu'au point de croisement du réticule, devienne sombre. On termine la mise au point de la ligne de séparation des deux plages sombres et claires, au moyen de la vis micrométrique qui se trouve à droite de l'appareil.

L'indice de réfraction est lu sur le cercle gradué placé à gauche ; au moyen d'une loupe, on peut apprécier la quatrième décimale. On lit également la position du tambour placé à l'extrémité de l'objectif, qui est mis en mouvement par la vis micrométrique.

On recommence la mise au point et la lecture après avoir tourné le tambour de 180° et on prend la moyenne des deux lectures.

La lecture du secteur gradué donne immédiatement l'indice de réfraction n_D de la matière pour la lumière de la raie D de Fraunhofer et pour la température à laquelle a lieu l'expérience, température qu'il est nécessaire de noter. Le coefficient de température pour les huiles et les graisses, la paraffine et la cérésine, etc. est en moyenne de $-0,0004$ (c'est-à-dire que pour chaque accroissement de température de 1° , n_D diminue d'environ $0,0004$), la lecture sur le tambour donne le nombre z , avec lequel, au moyen d'une table livrée avec l'appareil, on obtient la dispersion du liquide. Pour $z^\circ > 30$, on porte z avec le signe négatif dans le calcul.

2. *Nettoyage après l'usage.* — Aussitôt après l'opération, on nettoie les prismes avec un peu d'éther et on les essuie avec un linge fin très propre. Il faut prendre dans cette opération de grandes précautions, car les prismes sont faits d'un verre très tendre. Il est également utile de placer entre les deux prismes, une feuille de papier à filtrer, lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil.

3. *Réglage du réfractomètre.* — La position de l'index de l'indicateur sur le secteur divisé est juste lorsqu'on obtient pour l'eau pure, à environ 18° , $n = 1,333$ comme moyenne de deux lectures, ou bien lorsqu'on obtient les indices exacts des plaques normales jointes à l'appareil. Si l'appareil venait à se dérégler, on ramènerait l'index à sa place en manœuvrant les deux vis placées à l'extrémité de l'indicateur. Si le jeu de l'index ne suffit pas, on peut tourner le prisme fixe, en desserrant la vis dans le pied de l'appareil.

4. Le réfractomètre à température variable (fig. 121) se distingue du précédent en ce que les prismes sont enveloppés dans une boîte

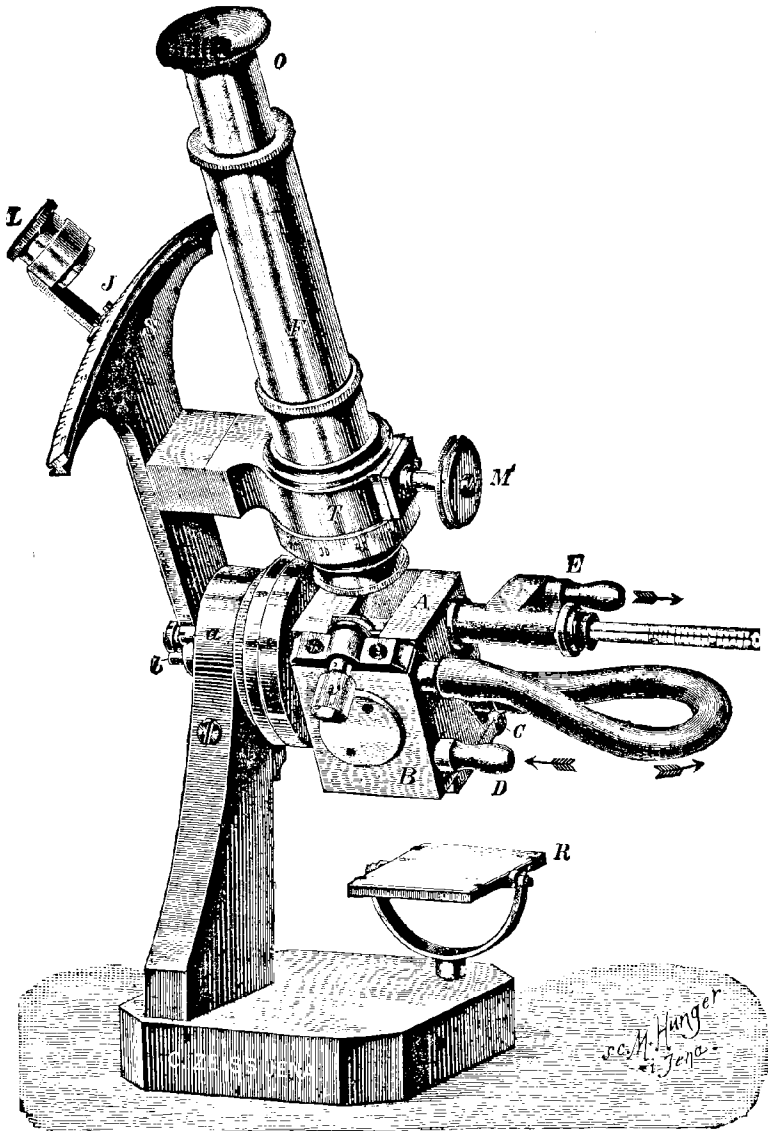


Fig. 121. — Réfractomètre à température variable.

métallique traversée par un courant d'eau chaude, dont la température est donnée par un thermomètre. La boîte métallique est en

deux parties reliées par une charnière, que l'on applique fortement l'une sur l'autre au moyen de la vis *v*.

5. Le *butyroréfractomètre* (fig. 122) est analogue au précédent comme construction. Cependant on ne lit pas l'indice de réfraction sur un cercle gradué, on détermine simplement la position limite des plages éclairée et sombre du champ au moyen d'une division empirique de 0 à 100, placée dans l'oculaire. Dans les essais de beurre, de saindoux, etc., on donne souvent le résultat direct de cette lecture (Sc.-T.), mais on peut aussi avoir l'indice de réfraction n_D correspondant, au moyen de la table suivante.

TABLEAU XXXVI
Table des indices de réfraction

Sk.-T ¹	n_D	Δ_n ²	Sk.-T ¹	n_D	Δ_n ²	Sk.-T ¹	n_D	Δ_n ²
0	1,4220	8,0	35	1,4488	7,2	70	1,4723	6,2
5	1,4260	8,0	40	1,4524	7,0	75	1,4754	5,8
10	1,4300	7,8	45	1,4559	6,8	80	1,4783	5,8
15	1,4339	7,6	50	1,4593	6,6	85	1,4812	5,6
20	1,4377	7,6	55	1,4626	6,6	90	1,4840	5,6
25	1,4415	7,4	60	1,4659	6,4	95	1,4868	5,4
30	1,4453	7,2	65	1,4691	6,4	100	1,4895	

¹ Sk.-T = divisions de l'échelle.
² Δ_n — variations de n_D en unités de la quatrième décimale, pour une division de la graduation.

Cet appareil, très commode pour le beurre, ne convient pas pour la plupart des autres matières, ses indications étant très limitées. Toutes les fois qu'on aura à examiner d'autres matières avec le beurre, on aura recours au réfractomètre de ABBE à températures variables et à secteur gradué ; son champ d'action est 6 fois plus grand : $n_D = 1,3$ à $1,7$.

Le tableau XXXVI permet naturellement de transformer inversement les indices de réfraction donnés par l'appareil de ABBE, en divisions du butyroréfractomètre de ZEISS.

6. *Dispositifs de chauffage.* — Pour obtenir à une température

constante l'eau destinée à chauffer les prismes, on emploie l'un des dispositifs représentés par les figures 123 et 124.

Le premier dispositif est le plus simple, il comprend une chaudière munie d'un thermomètre *T*, d'un régulateur de température *S*₁, et d'un brûleur à gaz *B*; un tube de caoutchouc réunit la chaudière au récipient *C*, placé à 0,5 — 1 mètre au-dessus.

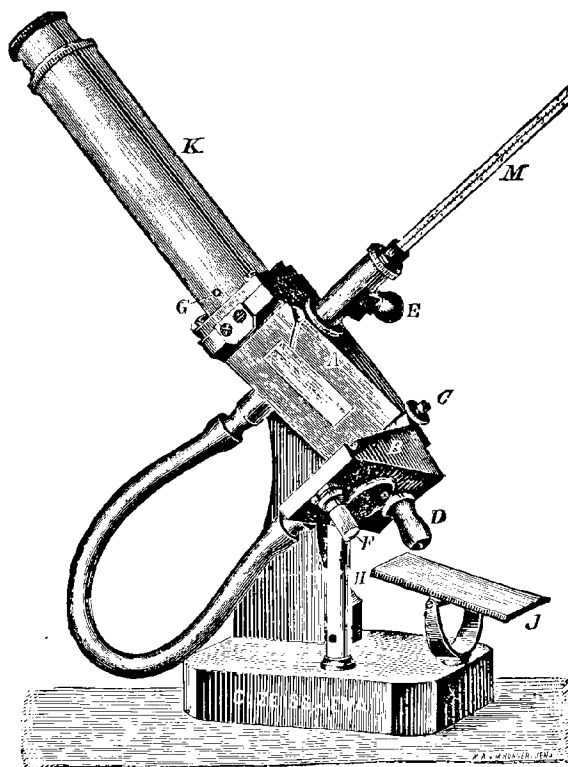


Fig. 122. — Butyroréfractomètre de Zeiss.

On commence par remplir d'eau la chaudière, on ferme alors la pince à vis *E* et on amène le gaz à l'olive *G*, au moyen d'un tuyau en caoutchouc, puis on allume le brûleur *B*. On règle l'arrivée du gaz à l'aide de l'écrou *P*, et on relie la chaudière au réfractomètre au moyen du tube de caoutchouc *D*. L'eau qui a circulé autour des prismes est ensuite éliminée par l'olive *E* du réfractomètre (fig. 122). Si l'on ne dispose pas de conduite de gaz, on remplit le récipient *C* (fig. 123) d'eau à la température désirée et on le relie directement à

l'olive D du réfractomètre (fig. 122). Dans les deux cas, on règle l'écoulement de l'eau au moyen de la pince à vis E, de manière que l'eau ne sorte du réfractomètre qu'en un mince filet.

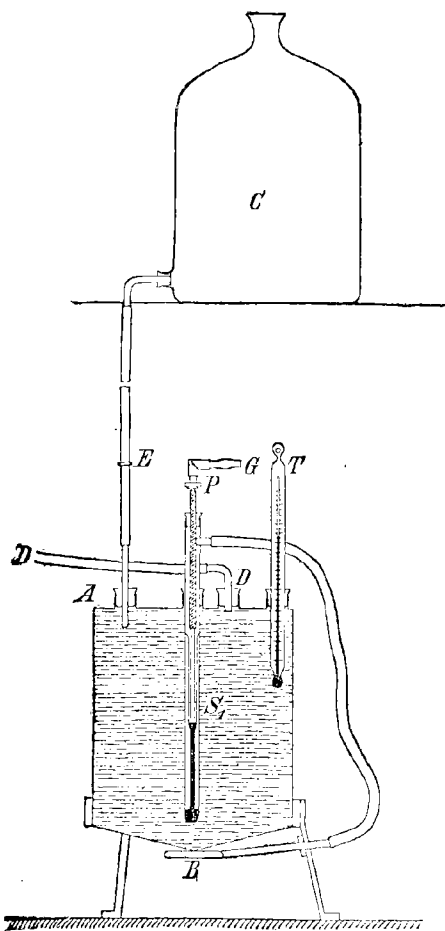


Fig. 123. — Appareil pour le chauffage de l'eau nécessaire pour porter les matières grasses à la température d'observation.

Le second dispositif est mieux approprié au but, mais il nécessite une conduite d'eau (fig. 124).

L'eau s'écoule du réservoir A, s'échauffe dans le serpentin de cuivre HS, passe dans le réfractomètre R, puis dans le réservoir B. Les deux réservoirs A et B, munis de trop-pleins, ayant une différence de niveau constante, il en résulte une vitesse constante d'écoulement de l'eau et par suite un échauffement régulier. Jusqu'à la température de 75°, un seul serpentin suffit, au delà de cette température, il est nécessaire d'en disposer deux l'un à côté de l'autre.

On peut obtenir facilement une température quelconque en réglant la flamme ; cependant, si la température doit être maintenue constante pendant un très long temps, il est nécessaire d'intercaler

un régulateur de température sur la conduite de gaz.

[Les réfractomètres employés en France pour l'essai des matières grasses sont ceux de CH. FÉRY¹ et d'AMAGAT et F. JEAN. Le premier de ces appareils fait connaître directement l'indice de réfraction vrai

¹ Comptes rendus, décembre 1891 et juillet 1891.

de la matière examinée, tandis que le second est un réfractomètre différentiel.

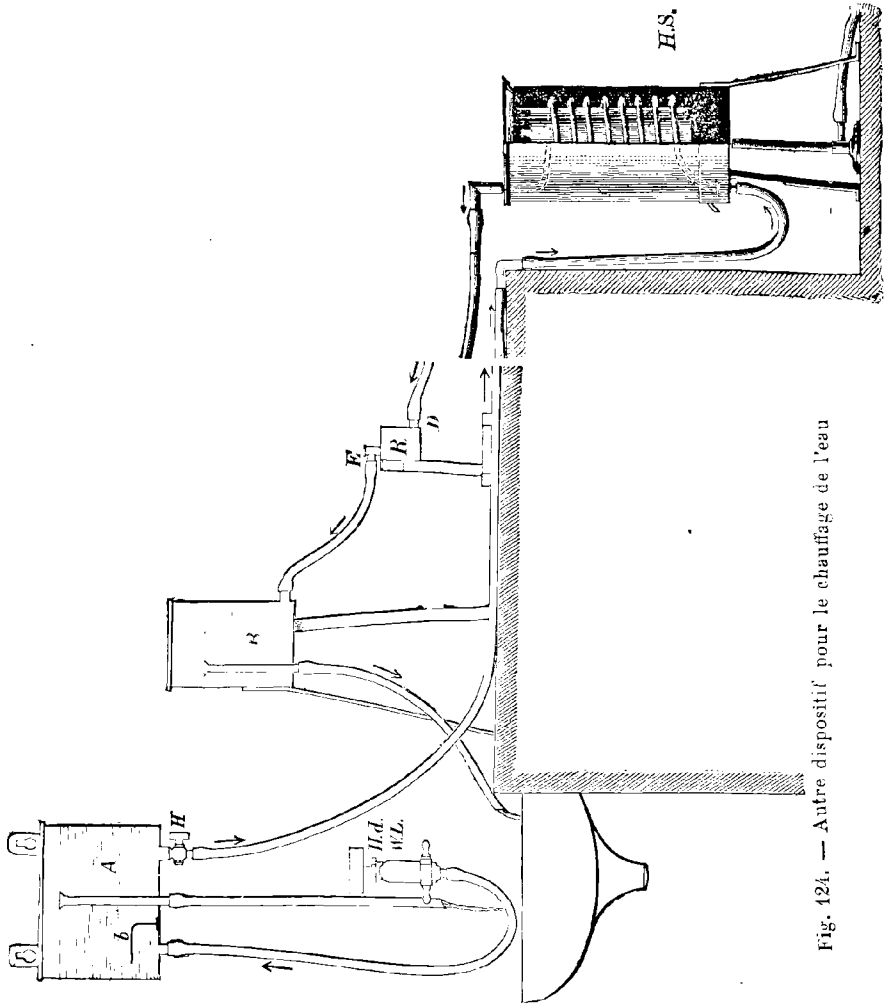


Fig. 124. — Autre dispositif pour le chauffage de l'eau

*Réfractomètre de CH. FÉRY*¹. — La cuve contenant la matière grasse à essayer est formée par un prisme creux d'angle convenable, dont les faces *a b* et *c d* (fig. 123, 1), également prismatiques, mais placées de telle manière que l'ensemble constitue un système à faces pa-

¹ Construit par PH. PELLIN, à Paris.

rallèles. Les trois prismes constituant ainsi la cuve à liquides sont collés de façon à résister à l'action de tous les dissolvants, et sont montés dans une garniture métallique portant deux fentes horizontales de trois millimètres de hauteur. La fente inférieure permet aux rayons de passer par le fond de la cuve et de traverser ainsi l'ensemble des *trois prismes solides* agissant comme une lame à faces parallèles, ces trois prismes étant constitués par le même verre, qui

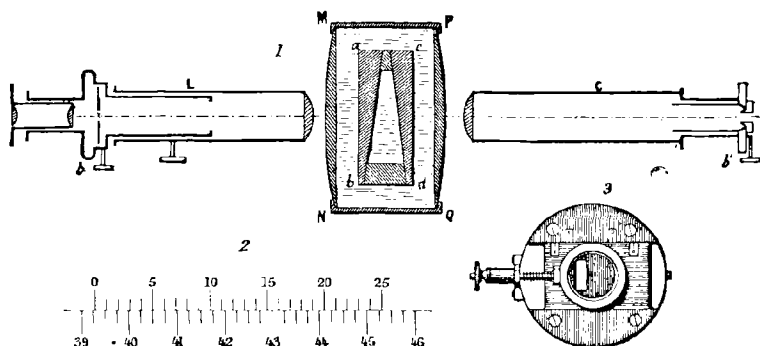


Fig. 125. — Réfractomètre de Ch. Fèry.
(1, coupe horizontale; 2, échelle; 3, coupe verticale du collimateur.)

est un crown résistant parfaitement aux agents chimiques. La fente supérieure permet de recevoir les rayons qui traversent le liquide; c'est à la hauteur de cette fente que l'on doit disposer le réservoir du thermomètre coudé *t*, porté par le couvercle en verre rodé de cette cuve.

Cette première cuve est placée dans une seconde *M N P Q* entièrement métallique, sauf les deux grands côtés *M N* et *P Q* bornés par des lentilles de compensation plan-convexes, dont la face courbe est tournée vers l'extérieur. L'espace compris entre les deux cuves doit être rempli d'eau, ce qui se fait facilement par un entonnoir *e* (fig. 126).

Le réglage de l'appareil ainsi que toutes les mesures doivent être faits avec de l'eau entre les deux cuves. C'est la présence de ce liquide, ne jouant d'ailleurs aucun rôle optique dans les mesures, car il forme une *double lame à faces parallèles*, qui assure la stabilité de la température de la cuve centrale, et permet de l'élever au degré désiré au moyen d'une petite lampe *l*, qui chauffe un thermo-siphon.

La cuve centrale qui déborde légèrement la cuve de chauffage est fermée par un couvercle en verre rodé portant le thermomètre *t*. La cuve extérieure est munie d'un couvercle métallique percé d'une ouverture rectangulaire, livrant passage à la cuve centrale.

L'ensemble de ces deux cuves, porté par une glissière, peut se déplacer perpendiculairement à l'axe optique de l'instrument déterminé par la fente à réticule du collimateur C et le réticule en croix

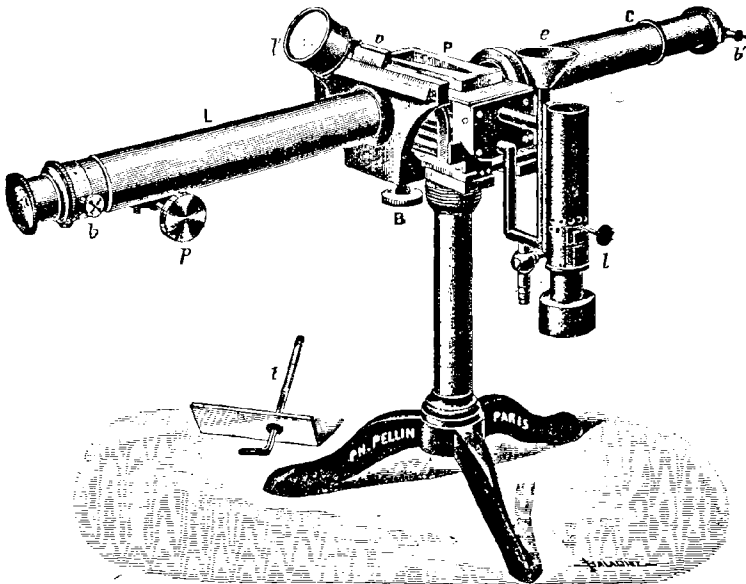


Fig. 126. — Réfractomètre de Ch. Féry; vue d'ensemble.

de Saint-André de la lunette L. Ces deux réticules sont mobiles au moyen des boutons *b*, *b'*. Dans son mouvement, la cuve extérieure entraîne un vernier *v* et une loupe *L* devant une échelle fixe, ce qui permet d'apprécier son déplacement à $\frac{3}{100}$ de millimètre près, correspondant à $1\frac{1}{10000}$ d'indice.

L'échelle est divisée de 1,33 à 1,59, mais pour plus de simplicité, on n'a indiqué que les deux premières décimales des indices. Chacune des grandes divisions qui vaut presque 4 millimètres est divisée en 4 parties. Chacune de ces subdivisions représente $\frac{25}{10,000}$ ou 0,0025. Le vernier est lui-même divisé en 25 parties, dont la longueur totale représente 24 des petites divisions de l'échelle.

On lira donc, par exemple, de la façon suivante (fig. 125, 2) :

39 grandes divisions plus une petite valant 0,0025, ce qui donne 39,25.

Plus ce qu'on lit au vernier ; dans l'exemple, c'est la division 4 qui coïncide.

L'indice est donc 1,3929.

Pour régler l'appareil et effectuer une détermination, on procède comme il suit : La cuve centrale étant en place et la cuve extérieure remplie d'eau jusqu'à un niveau supérieur à celui du liquide à mesurer, pour être sûr d'obtenir l'uniformité de la température de ce dernier, on ferme les deux cuves par leurs couvercles respectifs et on règle la hauteur du thermomètre de manière à ce que son réservoir soit visible par la fente supérieure de la cuve.

On amène en coïncidence les repères de la fente du collimateur C au moyen du bouton *b'* (fig. 126), on fait marquer au vernier, au moyen du bouton B, l'indice du verre de la cuve, *indice qui sert de point de réglage et qui est gravé sur chaque appareil*. L'indice du verre n'est pas affecté par la température ou tout au moins les variations ne portent que sur une décimale très éloignée de celle qu'on se propose d'atteindre.

On met au point, au moyen du tirage de l'oculaire, le réticule en croix de Saint-André que porte la lunette L, puis on obtient la mise au point du réticule vertical du collimateur par la manœuvre du pignon P de la lunette. (L'appareil est éclairé par la lumière monochromatique du sodium.) On fait enfin coïncider, par le bouton de réglage *b* de l'oculaire, qu'il ne faudra pas toucher désormais, le réticule vertical avec le centre de la croix.

Aucune parallaxe ne doit exister entre la croix de Saint-André et le réticule vertical du collimateur, quand on déplace l'œil près de l'oculaire.

L'appareil étant ainsi réglé, on ne devra plus se servir que du bouton B pour effectuer les mesures. Pour cela, on introduit le liquide dans la cuve centrale. Quand sa température, indiquée par le thermomètre que l'on y a plongé, est bien stationnaire, on tourne le bouton B, jusqu'à ce qu'une nouvelle image apparaisse dans le champ de la lunette. Cette image est formée par les rayons qui ont traversé la fente horizontale supérieure de la cuve centrale. On l'amène en coïncidence avec le réticule de la lunette, comme on l'a fait pour l'image

de réglage du verre de la cuve, et il ne reste plus qu'à lire l'indice sur l'échelle de l'instrument.

Les précautions suivantes doivent être prises, si on opère à une température supérieure à celle de l'appartement où l'expérience est effectuée. La petite lampe *l* est allumée, la flamme étant réglée très petite; le tube de laiton faisant tirage et auquel est brasé un tube de petit diamètre en cuivre, et constituant un thermo-siphon, s'échauffe rapidement et une circulation active de liquide se produit.

On suit la marche du thermomètre et on éteint la lampe quand la température est de 0,5 au-dessous de celle qu'on veut atteindre. Le thermomètre continue alors à monter très lentement, puis devient stationnaire avant de redescendre; c'est l'instant que l'on choisit pour effectuer la mesure, à ce moment, en effet, l'équilibre thermique est complètement établi entre les différents milieux traversés par le rayon lumineux.]

[*Oléoréfractomètre d'Amagat et Jean.* — L'usage du réfractomètre d'AMAGAT et F. JEAN, désigné sous le nom d'*oléoréfractomètre*, est aussi très répandu en France.

Cet appareil ¹, d'un maniement commode, est, comme il est dit plus haut, *différentiel*, c'est-à-dire qu'il indique, non pas l'indice de réfraction vrai, comme le font les autres instruments décrits précédemment, mais une différence de déviation par rapport à une huile type, qui est l'huile de pieds de mouton pure. Il offre l'avantage d'une grande sensibilité et, en outre, il permet de chauffer et d'apprécier exactement la température du liquide examiné.

L'oléoréfractomètre se compose (fig. 127) de trois cuves circulaires renfermant: la plus grande, de l'eau; l'intermédiaire, l'huile type; la troisième, la matière à essayer. Ces cuves sont percées de fenêtres garnies de glaces disposées de telle sorte que le rayon lumineux émis par la flamme extérieure d'un brûleur de BUNSEN passe successivement par le collimateur, puis par les cuves et enfin dans une lunette, qui permet d'observer la déviation subie et dont on mesure la valeur au moyen d'une échelle photographique à double graduation arbitraire, placée devant l'objectif à l'intérieur de la lunette.

Pour faire une détermination avec cet appareil, il faut commencer par introduire, à poste fixe, dans la flamme du bec BUNSEN, une na-

¹ Construit par A. JOBIN, à Paris.

celle en platine, dans laquelle on place un petit morceau de sel marin fondu, de façon à avoir une flamme jaune et brillante; on peut même employer simplement un bec de gaz ordinaire.

Le réglage de l'appareil se fait à des températures différentes, suivant que l'essai doit être effectué sur des huiles ou sur des graisses. Nous avons dit que l'échelle photographique porte deux graduations : l'une, marquée OA, est employée pour les huiles ; l'autre, marquée OB, est utilisée pour les graisses.

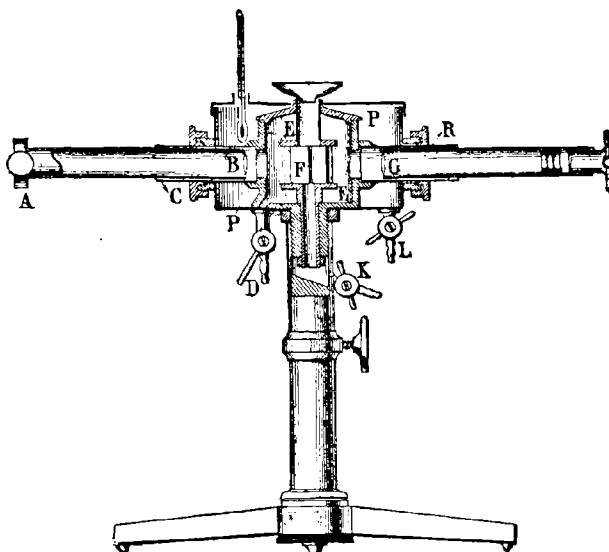


Fig. 127. — Oléofractomètre d'Amagat et Jean.

S'il s'agit d'examiner une huile, mettre dans la cuve extérieure de l'eau à 22°, dont on maintient exactement la température à l'aide d'une petite lampe fixée sur le pied de l'appareil et pouvant se déplacer verticalement, de façon à fournir, avec une même flamme, les quantités de chaleur différentes nécessaires pour le maintien de cette température de 22°.

D'autre part, faire chauffer, dans une capsule de porcelaine, de l'huile type, jusqu'à ce que sa température soit à 22-24°; en verser successivement dans la cuve médiane, qu'on ferme par son obturateur dès que la température est à 22°, et dans la cuve centrale, puis placer le couvercle qui ferme tout l'appareil. Deux thermomètres, qui se trouvent l'un dans la cuve à eau, l'autre dans la plus petite

cuve, permettent de rendre l'eau homogène par agitation et de constater que l'ensemble est bien à 22° exactement ; à ce moment, approcher l'œil de l'oculaire ; mettre la lunette au point en déplaçant la partie mobile, et, si l'appareil est bien placé en face et à hauteur de la source lumineuse, on aperçoit un disque divisé en deux parties : l'une brillante, l'autre noire ; la ligne qui sépare ces deux parties sert de repère ; l'amener à coïncider exactement avec le zéro de l'échelle A, en prenant dans chaque main l'une des deux vis qui se trouvent à l'extrémité du collimateur et en les manœuvrant en sens inverse ; après quoi, les bloquer dans cette dernière position.

L'appareil est alors prêt à fonctionner. Ouvrir le robinet inférieur de la plus petite cuve (cuve centrale), de façon à laisser échapper l'huile type qu'elle renferme, et la remplacer par le produit à examiner, qui doit être exactement à 22° au moment de la lecture. Il est bon de remplir et de vider trois fois la cuve, de façon à la bien rincer ; la remplir à nouveau et observer à quelle division de l'échelle A correspond le repère dont il a été parlé.

Pour les matières grasses concrètes, l'opération s'effectue exactement de la même façon, mais, dans ce cas, il faut maintenir la température dans tout l'appareil à 45° et faire le réglage et la lecture avec l'échelle B. Comme on a à lutter contre un rayonnement considérable, il faut introduire à l'origine, dans la cuve extérieure, de l'eau plus chaude (60-65°) et porter à 47-48° la matière à observer avant de la verser dans la cuve ; pour le nettoyage, il faut laver d'abord avec une huile fluide quelconque, puis à l'éther sulfurique.

Il est toujours indispensable, avant de faire une observation, de s'assurer que le bain-marie et l'huile à essayer sont bien, suivant les circonstances, à 22° ou à 45° exactement, et d'agiter la matière grasse avec le thermomètre, afin de la rendre homogène. Au moment de l'observation, le thermomètre doit être retiré de la cuve à huile.

L'opération terminée, on ouvre les robinets de vidange jusqu'à élimination complète des liquides. On essuie soigneusement l'intérieur de la cuve extérieure ; on lave parfaitement à l'éther sulfurique les deux autres cuves, on les dessèche avec de l'ouate et on place le couvercle de l'appareil.

Les huiles ou graisses destinées à l'examen optique doivent être parfaitement limpides ; on les obtient en cet état en les agitant avec

un peu de noir animal et en les filtrant sur du papier ou de l'ouate. En outre, les indications étant faussées lorsque les produits sont âcres ou acides, il faut avant l'essai les faire bouillir au bain-marie à deux reprises différentes, et chaque fois avec 1/2 vol. d'alcool à 90°, en prolongeant l'ébullition pendant deux ou trois minutes. Au bout de ce temps, on retire du bain-marie et on agite vivement, puis on verse le tout dans un entonnoir à robinet, entouré d'un serpentín en plomb ou en étain, dans lequel circule de l'eau chaude. On facilite de cette façon la séparation de la matière grasse dans l'alcool que l'on décante. Il ne reste plus maintenant qu'à chasser les dernières traces d'alcool retenues par l'huile, en les chauffant au bain-marie dans un ballon traversé par un courant d'acide carbonique.

Recherche des huiles végétales dans les graisses animales, saindoux et graisses analogues au moyen de l'oléoréfractomètre. — L'analyse chimique du saindoux, déjà assez délicate quand il s'agit seulement de conclure à la pureté ou à la falsification, se complique beaucoup lorsqu'il est nécessaire de mettre en évidence la présence des huiles végétales. Avec les saindoux purs graisse de porc, la difficulté de tabler sur des constantes fixes s'explique par les différences de composition que peuvent présenter les saindoux, selon la saison et selon qu'ils ont été fabriqués avec tout ou partie de la graisse des animaux. Ils renferment, en effet, plus ou moins de glycérides concrets et cela suffit pour modifier sensiblement leurs caractères physiques et chimiques. C'est cette considération qui a engagé FERDINAND JEAN à rechercher le moyen de mettre en évidence la présence d'une huile végétale quelconque dans le saindoux et dans les graisses similaires. Il a pensé qu'en opérant sur les acides gras liquides extraits de la graisse, on obtiendrait des indices plus constants, puisqu'ils ne seraient plus influencés par la présence des acides concrets et qu'il serait alors possible de déceler avec toute certitude la présence des huiles végétales.

Le procédé auquel FERDINAND JEAN s'est arrêté est le suivant : Pour séparer les acides gras liquides, on saponifie, suivant le procédé employé pour le titrage des suifs, 50 grammes du saindoux à analyser. Le savon sodique est décomposé par l'acide chlorhydrique, les acides gras sont passés dans une boule à décantation, où ils sont lavés à l'eau chaude, puis introduits dans un ballon avec 220 centi-

mètres cubes de sulfure de carbone et 8 à 10 grammes d'oxyde de zinc. On agite fréquemment pour faciliter la formation des sels de zinc, et l'on filtre.

On a en solution, à l'état de sels de zinc, les acides gras liquides. Après avoir chassé le sulfure de carbone par distillation, le résidu est décomposé par l'acide chlorhydrique, et les acides gras mis en liberté, bien lavés à l'eau chaude, sont desséchés à l'étuve à 120°, puis examinés à l'oléoréfractomètre à la température de 45°, à l'échelle OB de l'instrument.

La déviation optique donne des résultats si nets que l'essai d'un saindoux peut se borner à l'examen de l'oléoréfractomètre : 1° De la graisse brute ; 2° De ses acides gras liquides, et cet examen suffit pour mettre en évidence la présence des huiles végétales, même s'il y a eu en même temps addition de graisses animales. On peut toutefois corroborer l'examen optique par la détermination de l'indice d'iode comme l'a indiqué HALPHEN et par la quantité de potasse nécessaire pour saturer un gramme des acides gras liquides dissous dans l'alcool.

Dans le tableau suivant sont résumés les résultats obtenus en opérant sur des saindoux purs et des saindoux mélangés.

Echantillons	Degrés à l'oléoréfractomètre T 45° — Echelle OB		Indice d'iode d'après Halphen	Potasse nécessaire pour saturer 1 gr. d'acide gras liquide (mgr.)
	Corps neutre	Acides gras liquides		
Saindoux type.	- 12,5	- 30	91 p. 100	190
Saindoux pur	- 12,5	- 30	—	191,2
Steam lard	- 13	- 30	—	191
Suif de bœuf	- 17	- 32	—	—
» pressé	- 34	»	75 p. 100	—
Margarine de coton.	+ 25	+ 20	—	—
Huile de coton	+ 20	+ 10	129 p. 100	186,6
Huile de sésame	+ 18	- 18	—	170,5
Huile d'arachides.	+ 4	- 15	—	175,6
Saindoux + 20 p. 100 h. arachides .	- 8	- 23	—	186
» » h. sésame	»	- 20	—	180
» » h. de coton	- 6	—	—	—
» 50 p. 100 suif	»	- 32	—	200
Saindoux 40, suif 40, huile coton 20.	- 6	- 24	—	189,4
Steam lard 60, suif 15, huile arach. 25.	- 8	»	—	—
Saind. 60, suif mout. 25, h. arach. 15.	- 13	- 22	—	—

On voit que la déviation optique normale du saindoux pur est de $12^{\circ},5$ et qu'elle est de 30° pour les acides gras liquides et que 1 gramme de ces acides est saturé par 190-191 KH²O. Une addition de stéarine de lard ou de saindoux pressé augmente un peu la déviation de la matière brute, mais les acides gras liquides fournissent la déviation normale 30 et sont saturés par 190-191 KH²O. Quelle que soit la teneur du saindoux en stéarine de lard, les acides gras liquides dévient de 30° . Si la déviation gauche est augmentée par suite d'une addition de graisse animale, la déviation des acides gras sera un peu plus forte que $- 30^{\circ}$ et le chiffre de saturation supérieur à 190-191; l'augmentation de la déviation brute ne pourra donc être attribuée à une addition de saindoux pressé ou *steam lard*, mais bien à une addition de graisses animales. Une déviation inférieure à $12^{\circ},5$ pour la matière brute et à $- 30^{\circ}$ pour les acides gras liquides indique la présence d'une huile végétale et dans ce cas le chiffre de saturation est inférieur à 190°. S'il y a eu addition concomitante de graisse animale et d'huiles végétales dans un saindoux, la déviation pour la matière brute pourra être inférieure ou supérieure à $- 12^{\circ},5$, suivant les proportions d'huile et de graisses animales; mais la déviation fournie par les acides gras liquides sera toujours inférieure à $- 30^{\circ}$ et le chiffre de saturation se rapprochera de 190°, ou lui sera supérieur, si la proportion d'huile est forte par rapport à la graisse animale ajoutée.

Les différentes huiles et graisses, examinées à l'oléoréfractomètre, produisent, d'après G. HALPHEN¹, les déviations, suivantes.

I. Huiles (Echelle OA)

HUILES VÉGÉTALES

Siccatives	}	Huile de lin	+ 48 à + 53
		» de noix	+ 35 à + 36
		» de cameline	+ 12
		» de chènevis	+ 30 à + 32
		» d'œillette.	+ 29 à + 29,5

¹ *Revue de chimie pure et appliquée*, IV, 183 (1901).

Demi et non siccatives	Huile de ravisson	+ 25
	» de maïs	+ 23
	» de coton	+ 20
	» de faine	+ 18 à + 19
	» de navette	+ 18
	» de colza	+ 17 à + 18
	» de sésame	+ 17 à + 18
	» d'amandes	+ 6
	» d'arachide	+ 3,5
	» d'olives	+ 1 à + 2
Huile	de ricin	+ 43 à + 47
»	de croton	+ 25 à + 42

HUILES D'ANIMAUX

Huile	de poisson du Japon	+ 50 à + 53
»	de foie de morue	+ 42 à + 50
»	de poisson	+ 38
»	de phoque	+ 37
»	de foie de requin	+ 20 à + 30,5
»	de baleine	+ 18 à + 30
»	de pieds de bœuf	+ 6 — 4
»	de <i>pieds de mouton</i>	+ 0
»	de cheval	+ 0 à — 6
»	de lard	— 5 à — 6
»	de suif	— 15
»	de spermacéti	— 17,5

II. Graisses (Echelle OB)

Margarine	de coton	+ 25
Suif	de cheval	— 5
Saïndoux	— 12,5
Oléomargarine	— 15 à — 19
Suifs	(bœuf, veau et mouton).	— 16 à — 20
Margarine	barattée	— 16 à — 18
Beurre	de cacao	— 19
Beurre	de vache	— 30
Huile	de palme	— 49
Huile	de coco alimentaire	— 54
Coprah	— 54

Voici, d'après des déterminations plus récentes, les déviations à l'oléoréfractomètre produites par les principales huiles et graisses, avec l'indication de leur densité et de leur acidité.

**Déviations à l'oléoréfractomètre des principales huiles
et des principales graisses et huiles concrètes.**

I. — *Huiles*

Echelle OA. Température 22° C.

Noms des huiles	Densité	Acidité	Déviations de l'huile		Observations
			brute	purifiée	
Amandes douces type	9177	»	+ 6	+ 6	
» pharmaceutique	9180	»	+ 6	+ 6	
» + 20 % pavot	»	»	+ 14	»	
» »	»	»	+ 16	+ 16	Fraudée avec pavot.
» provenance inconnue	»	»	+ 9	»	Fraudée avec huile coton.
» pharmaceutique	9198	3,3	+ 5	+ 6	
» 20 % coton	»	»	+ 13	»	
Arachide rufigue	9167	»	+ 3,5	+ 3,5	
» inconnu	9154	»	+ 3,5	+ 4,5	Le traitement par l'alcool augmente la déviation des arachides.
» Gambie	9187	4,4	+ 4	+ 4,5	
» Boulam	9176	8,0	+ 5	+ 6,5	
» rufigue (la Félicie)	9164	1,7	+ 3,5	+ 3,5	
» du commerce	9219	2,9	+ 15	»	Fraudée.
Baleine	»	16,8	+ 14	»	Fraudée.
» Sorros	»	12,2	+ 18	+ 17,5	
» »	9039	6,0	+ 46	»	Fraudée.
» »	9205	7,0	+ 60	»	Fraudée résine.
» Dunkerque	924	9,4	+ 21	»	
» »	—	4,0	+ 31	+ 31	La déviation normale pour l'huile de baleine paraît être de 28 à 31°. L'huile examinée n'étant pas d'une authenticité absolue, la déviation est à contrôler.
» du Nord	—	6,8	+ 28,5	+ 27,5	
» pôle Nord	924	6,2	+ 30,5	»	
» pôle Sud	923	6,4	+ 30,5	»	
Bœuf (de pieds de)	9163	»	6 à 4	»	Giguet Leroy (type). Déviation normale, 3 à 4°.
» » inconnu	»	»	+ 6,5	»	Huile brute 6, destéarinée 4.
» tibias de bœuf	»	»	— 16	»	La déviation normale des huiles de pieds de bœuf est de 2 pour les huiles destéarénées et 4 pour les huiles non clarifiées.
» pieds, destéarinée	»	»	— 3,5	»	
» pieds	9163	»	— 4	»	
» Breste	»	»	— 4	»	
Cameline	924	»	+ 32	»	
Camphrier (huile)	»	»	+ 4	»	
Clénevis	9258	13,8	+ 30	+ 30	Déviation normale + 30 + 32°.
»	9254	6,0	+ 34	+ 32	

I. — Huiles (suite)

Echelle O.A. Température 22° C.

Noms des huiles	Densité	Acidité	Déviations de l'huile		Observations
			brute	purifiée	
Cheval (de pieds de)	—	»	- 12	»	
» blanche Coleman	9205	1	- 13	»	
» pieds prime ambrée	9202	»	- 13	»	Déviations normale — 12 — 13
» sabots cheval jaune	9225	»	- 6	»	
Huile de cheval	920	»	- 5	»	
» d'œuf	»	»	+ 14	»	
Colza (laboratoire type)	—	—	+ 18	+ 18	
» épuré	9147	4,6	+ 17,5	»	
» de Cuzerat	9142	0,6	+ 16,5	»	
» indigène	—	1	+ 18,5	»	
» inconnu	—	1,3	+ 16	+ 18,5	
» de Cawonpoore	—	1	+ 17,5	»	
» des Indes	9156	11,6	+ 17,5	+ 18	Colza épuré déviation 17 à + 18.
» inconnu	—	7,6	+ 18,5	+ 18	
» non épuré	9141	1,9	+ 21	+ 18	
» commerce	»	5,6	+ 17,5	+ 18	épuré.
» Pas-de-Calais (1)	—	—	+ 17,5	—	
» d'Italie	—	—	+ 18	—	
» huilerie de Fécamp	9142	0,6	+ 18	+ 18	
» Pas-de-Calais (2)	9155	»	- 17,5	»	
Coton (blanche)	9249	0,4	- 20	»	
» ambrée	9250	0,3	+ 20	»	
» provenance inconnue ?	»	»	+ 12	»	
Faine provenance inconnue A.	9206	»	+ 16,5	»	
» » B.	920	»	+ 18	»	
Japon (huile poisson du)	9297	»	+ 53	»	
» »	9312	»	+ 50	»	
Lin type Laboratoire	»	»	+ 53	+ 54	Après légère épurations
» »	9335	1,5	+ 54,5	»	
» »	9315	2,6	+ 48	+ 48	
» de courtier	—	6	+ 53	+ 53	La déviation des huiles de lin épurées et décolorées est de + 49.
» 20 p. 100 huile de sésinc	»	»	+ 67	»	
» Pas-de-Calais	9345	»	+ 53	»	
» 20 p. 100 chénevis	»	»	+ 47	»	
» lin Pourchez	»	»	+ 54	»	
» 20 p. 100 H. Boghead	»	»	- 47	»	
Lard (huile de)	»	»	- 5 à - 6	»	
» inconnue	9165	»	+ 14,5	»	Fraudée coton.
Mais René Colette type	9232	3	+ 23	—	Retirée des gruaux.
» de courtier	921	45	- 3	—	Fraudée avec — 40 — 45 p. 100. Acide oléique.
» d'Amérique	»	»	+ 30,5	—	Retirée des tiges.

I. — Huiles (suite)

Echelle OA. Température 22°C.

Noms des huiles	Densité	Acidité	Déviations de l'huile		Observations
			brute	purifiée	
Maïs inconnu	9327	»	+ 63	—	Fraudée huile résine.
» pure	9215	»	+ 22	—	
Morue (foie de)	»	21	Noir	Noir	La déviation normale des huiles pharmaceutiques est comprise entre + 38 et + 40.
» industrielle	»	»	»	»	
» Bordeaux industrielle	»	2,86	+ 45	»	
» »	»	11,2	+ 53	»	
» pharmacie	»	11,2	+ 38	+ 38	
» pharmacie	»	11	+ 50	»	
» de Hogg	»	»	—	»	
Mouton (huile de pied de)	»	»	0	0	
Navette — type	9184	»	+ 18	—	
» commerce	9156	»	+ 18	»	
» commerce	»	3,2	+ 24,5	»	Fraudée.
» du Nord	»	»	18,5	»	
Noix type laboratoire	9155	»	+ 35	»	
» de Nice	»	»	+ 36	»	
» de la Corrèze	927	»	+ 35	»	
» du Commerce	9266	1,8	+ 40,5	+ 40,5	Fraudée lin.
» »	»	»	+ 36	+ 36	
(Eillette (type laboratoire)	»	»	+ 29	»	
» commerce	»	2,8	+ 23,5	»	?
» »	»	2,5	+ 25	»	?
» »	9249	»	+ 26	»	! Déviation normale + 29 à 23,5.
» Pas de-Calais pure	9249	»	+ 29	»	
» très vieille	9265	2,6	+ 35	+ 38	
» pure	9366	3,7	+ 29,5	»	
Olive vierge Nice	»	1,2	+ 1	+ 1,5	
» propriétaires de Nice	9166	1,6	+ 1	+ 1	
» producteurs de Nice	»	1,2	+ 2	+ 1,5	
» Provence	»	3	+ 1	»	
» d'Antibes	9163	0	+ 1,5	»	
» Nice	»	1,4	+ 1	»	
» d'Aix	»	3,8	0	+ 1	Déviation normale huiles d'olives purifiées par l'alcool + 1 à 2.
» surannée	916	9,4	+ 9	»	
» Nice blanche	9135	1,2	+ 1	»	
» »	»	1,6	+ 1,5	»	
» Blaquetier Nice	»	1	+ 2	»	
» Gairaud Nice	917	0,6	0	+ 1	
» dépulpée	»	1	+ 1,5	+ 1	
» Tunisie (1)	»	1	+ 1,5	+ 1	
» » (2)	»	1,1	3,5	+ 1	

I. — Huiles (suite)

Echelle OA. Température 22° C.

Noms des huiles	Densité	Acidité	Déviations de l'huile		Observations
			brute	purifiée	
Olive Tunisie (3)	»	1	+ 4,5	+ 4,5	Fraudee coton.
» Bari	»	1,2	+ 1	+ 2	
» Malaga	»	5,2	+ 1,5	+ 2	
» Bari extra	»	»	+ 1	»	
» Sasseruo Nice extra	»	»	+ 1	»	
» Espagne rance	»	»	0	+ 1,5	
» 10 p. 100 œillette	»	»	+ 6,5	»	
» 20 » sésame.	»	»	+ 6	»	
» 20 » œillette	»	»	+ 10	»	
» 10 » coton	»	»	+ 3	»	
» 20 »	»	»	+ 5	»	
Pavot Calcutta type	9254	»	+ 27,5	»	Déviatiou normale + 27 à + 26.
» (très vieille)	9356	»	+ 33	»	
Phoque (blonde)	9168	4,6	+ 15	+ 15,5	
» (brune)	9170	2,7	+ 8	+ 12,5	
Poisson (huile de)	»	»	+ 38	»	
Ravison (Italie)	»	2,4	+ 18	»	? Colza.
» inconnu.	9182	2,6	+ 25	+ 25	
» » type	9202	2,4	+ 25	+ 25	
» »	9192	»	+ 26,5	+ 25	
» du commerce.	9952	4,2	+ 23	+ 27	?
Résine (huile de)	9732	»	+ 78	»	Avec certains échantillons tout le champ est noir.
Ricin Winter type	»	6,3	+ 43	»	
» commerce.	»	1,4	+ 46	+ 47	
» pharmaceutique.	»	2	+ 43,5	»	
» » type	»	»	+ 43	»	
Sésame à bouche	9237	2	+ 18	»	
» Bombay	921	4,1	+ 17,5	+ 17	Déviatiou normale + 17 à 18°.
» blanche	921	0	+ 17	+ 17	
» Jaffa?	»	1,4	+ 19	»	
» » ?	»	»	+ 16	»	
» » inconnu?	»	»	+ 15	+ 16	
Spermaceti (huile)	878	2	- 17,5	- 17	Type.
»	883	3,3	- 12	-	
» commerce	9222	»	+ 15	-	Fraudée, vendue comme huile de blanc de baleine.
Snif (huile de)	912	»	- 15	-	

II. — Graisses et huiles concrètes

Echelle OB. Température 45° C.

Noms des huiles	Densité	Avidité	Déviations de l'huile		Observations
			brute	purifiée	
Beurre de vache (A)	—	—	- 30	»	La déviation normale des beurres varie entre 30 et 20°.
» de Normandie (B)	—	—	- 30	»	
Oléo-margar. Mège Mouriès (A)	—	—	- 15	»	La déviation des beurres de Touraine est de - 31°.
» de bœuf	—	—	-16 à -17	»	
Oléo-margarine de rognons (B)	—	—	- 19	»	
Margarine barattée	—	—	-15 à -18	»	
» de coton	—	—	+ 25	»	
Beurre (A) 50 p. 100 oléo-marg.	—	—	- 23,5	»	
» (A) 25 » »	—	—	- 23	»	
» coco alimentaire	—	—	- 54	»	
» (A) 20 p. 100 oléo-marg. (A)	—	»	- 30	»	
» (B) 50 p. 100 marg. (B)	—	»	- 28	»	
» 25 » »	—	»	- 30	»	
» 20 » »	—	»	- 32	»	
Coprah	—	—	- 54	—	
Steam lard. (Saindoux brut)	—	—	-12 à -13	—	
Flambard	—	—	-12 à -13	—	
Steam lard 60, suif 15, arach. 25.	—	—	- 8	—	
Palme (huile de)	—	—	- 49	—	
Suif de bœuf	—	—	- 17	—	
» de mouton	—	—	- 20	—	
» de veau	—	—	- 19	—	
» pressé	—	—	- 34	—	
» végétal de Chine	—	—	- 21	—	
» de la Place de Paris	—	—	-16 à -18	—	
» de la Place de Vienne	—	—	- 20	—	
» Wertern City	—	—	- 16	—	
» Prime City	—	—	- 18	—	
» Plata	—	—	-18 à -19	—	
» Plata bœuf	—	—	- 17	—	
» d'Australie	—	—	- 17,5	—	
» de cheval	—	—	- 5	—	
Saindoux type (panne)	—	—	- 12,5	—	Les steams-lards huileux dévient de - 12°.
» Wilcow	—	—	- 12,5	—	
» + 20 p. 100 arachides.	—	—	- 8	—	La stéarine de - 17°.
» + 20 » sésames	—	—	- 8	—	
» + 20 » coton	—	—	- 6	—	
» + 40 coton + 40 suif	—	—	- 10	—	
» Neutral lard.	—	—	—	—	

X. Examen chimique des corps gras au point de vue de leur composition.

L'examen chimique des corps gras solides et liquides, au point de vue de leur pureté, comprend les essais suivants :

a. La présence d'eau, d'impuretés d'origine mécanique, la nature et la quantité des cendres (les huiles d'éclairage doivent laisser tout au plus des traces de cendres), la présence d'azote (indice des matières protéiques), de soufre, de chlore, etc. sont déterminées par les méthodes indiquées à propos des huiles minérales de graissage p. 239 et suiv.).

b. Les dépôts sont généralement caractéristiques dans les corps gras végétaux et animaux, ils sont dus à la composition ou à un repos insuffisant.

1. *Dépôts de glycérides solides.* — Les corps gras riches en glycérides solides (palmitine, stéarine), par exemple, les graisses d'os et les huiles de coton non obtenues par pression, laissent déposer leurs éléments solides, dès que la température s'abaisse au-dessous de 15°. Il suffit de chauffer légèrement pour faire disparaître ces dépôts.

2. *Les débris écrasés de graines oléagineuses,* qui proviennent d'une épuration mécanique insuffisante, ou d'un repos insuffisant des huiles se rencontrent fréquemment dans les huiles de lin, de colza, etc.

On filtre à chaud, de manière à faire passer en solution les glycérides solides s'il y en a, on lave le dépôt avec de l'éther de pétrole, on le pèse après dessiccation et on l'examine au microscope, en observant la structure cellulaire des éléments végétaux propres à chaque graine : couche pigmentaire, épiderme, poils, etc.

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique, on transforme les hydrates de carbone, s'ils existent dans le dépôt, en glucose, qu'on pourra doser ensuite par ébullition avec la liqueur de FÉHLING.

c. Résine, savon, etc. — On les caractérise et on les dose d'après les indications données pour les huiles de graissage p. 203 et suivantes.

d. Teneur en huiles insaponifiables. — 1. *Essai qualitatif.* — Les huiles insaponifiables (huiles minérales et de résines, plus rarement de goudrons) se reconnaissent dans les huiles grasses à leur fluorescence. Cependant, le manque de fluorescence n'est pas une preuve de l'absence d'huiles minérales, car on peut la détruire par la nitronaphtaline.

Pour l'examen qualitatif préalable, on se sert de l'action d'une addition d'eau sur une prise d'essai d'huile bouillie avec de la potasse alcoolique. Les huiles grasses pures, bouillies avec de la potasse alcoolique, donnent un savon qui reste clair après addition d'eau. La présence d'huiles lourdes insaponifiables se constate, soit déjà dans la potasse alcoolique par les gouttes huileuses non saponifiées, soit par le trouble laiteux qui se forme lors de l'addition d'eau.

Pour l'exécution de cette épreuve, on fait bouillir dans un tube à essais 6 à 8 gouttes d'huile, pendant 2 minutes, avec 5 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale. Dans la solution de savon ainsi obtenue, on ajoute peu à peu de l'eau distillée (1/2 à 15 centimètres cubes) et on observe si la liqueur reste claire, ou s'il se forme un trouble laiteux et si ce dernier disparaît par un grand excès d'eau. Il faut ici une grande attention, car un léger trouble, caractéristique d'une petite quantité d'huile insaponifiable, peut disparaître dans un grand excès d'eau et passer ainsi inaperçu.

Une addition d'huile minérale de graissage 1 p. 100 au moins se reconnaît presque toujours par cet essai ; dans quelques cas seulement, la limite de netteté est de 1,25 p. 100. Les huiles minérales légères, par suite de leur plus grande solubilité dans les solutions hydroalcooliques de savon, sont plus difficiles à caractériser par cette méthode. C'est ainsi que 10 p. 100 de pétrole peuvent passer inaperçus. Pour l'huile de résine, la limite de sensibilité est de 12 p. 100; pour l'huile de lignite, elle est de 3 p. 100.

LOBRY DE BRUYN¹ a montré que les alcools supérieurs insaponifiables, contenus dans les cires liquides (huile de spermaceti, etc.) ne sont pas caractérisables par la méthode précédente et ne précipitent pas par l'addition d'eau, de sorte qu'ils ne gênent pas la recherche

¹ *Chemik. Ztg.* 1893, 1453.

des huiles minérales dans ces huiles grasses. L'auteur a pu vérifier la justesse de cette observation.

2. *Détermination quantitative.* — Elle s'effectue d'après la page 224; la caractérisation de la nature de l'insaponifiable séparé d'après SPITZ et HÖNIC, se fait d'après la page 228.

Pour déterminer de très petites quantités d'huiles minérales dans les huiles grasses, une seule saponification est insuffisante ¹, si le produit insaponifiable obtenu ne semble être composé, d'après son aspect extérieur, que d'alcools supérieurs (cholestérine, phytostérine, etc.).

Dans les cas douteux, l'insaponifiable extrait par l'éther de pétrole ou l'éther éthylique, de la solution de savon, est traité à nouveau à l'ébullition par quelques centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale, dans le but de séparer les parties qui ont pu échapper à la saponification, et on l'isole à nouveau. Les éléments insaponifiables de huiles grasses (alcools supérieurs, comme la cholestérine et la phytostérine) ont un indice d'iode de 70 et au-dessus; la présence de 1 à 2 p. 100 d'huile minérale, qui n'absorbe presque pas d'iode, abaisse déjà l'indice d'iode de moitié et plus. Si on fait bouillir l'insaponifiable avec un volume double d'anhydride acétique, pendant 1 heure, l'huile minérale, s'il y en a, monte à la surface de l'anhydride acétique, après le refroidissement; quant aux alcools supérieurs, ils se dissolvent ou bien se déposent à l'état d'acétates cristallisés, s'ils sont à point de fusion élevé comme la cholestérine et la phytostérine.

Contrairement à ce qui se passe pour les huiles minérales, les éléments insaponifiables des corps gras se dissolvent facilement dans l'alcool à 90 p. 100 chaud. On essaie, par exemple, de dissoudre 12 à 14 grammes d'huile insaponifiable dans 5 centimètres cubes d'alcool. Fréquemment, on reconnaît l'addition d'huile minérale à la fluorescence de l'insaponifiable.

c. Présence d'alcools supérieurs ou de cires liquides. — Dans la séparation de l'insaponifiable d'après SPITZ et HÖNIC, il ne faut pas oublier qu'avec l'huile minérale ou l'huile de résine, on sépare aussi de

¹ FENDLER, *Ber. d. Pharm. Ges.*, 1904, 163.

grandes quantités des alcools supérieurs (40—50 p. 100), qui existent dans les cires dites liquides et passent dans l'extrait éthéré comme insaponifiable.

Pour démontrer leur présence dans l'huile minérale, on fait bouillir, d'après BÉNÉDIKT-ÜLZER (*loc. cit.*), 1 volume de l'huile insaponifiable avec 2 volumes d'anhydride acétique, pendant 1 à 2 heures au réfrigérant à reflux (un tube déflegmateur est suffisant); les alcools supérieurs passent alors en solution sous forme d'éthers acétiques. On peut effectuer l'opération dans un vase gradué, de façon qu'après refroidissement, on puisse lire directement la quantité d'huile minérale non dissoute (voy. p. 460).

Pour rechercher la nature des éthers dissous dans l'anhydride acétique, on fait bouillir la solution avec de l'eau, les éthers qui restent sont séchés et on détermine leur indice de saponification. Avec les mélanges d'huile minérale et d'alcools supérieurs, il faut pour la séparation des deux éléments, tenir compte des indications de LOBBY DE BRUX¹, c'est-à-dire que l'huile minérale séparée doit être traitée plusieurs fois par de la potasse étendue, dans le but d'éliminer l'anhydride acétique entraîné, elle doit ensuite être lavée à l'éther de pétrole, de façon que finalement elle reste liquide après chauffage.

f. Recherche de l'huile d'arachides. — La présence des acides arachidique et lignocérique dans l'huile d'arachides permet de reconnaître une addition de plus de 10 p. 100 de cette huile.

1. Essai préliminaire. — Il repose sur la faible solubilité dans l'alcool des savons potassiques des acides arachidique et lignocérique.

On fait bouillir 0,65 centimètre cube d'huile avec 5 centimètres cubes de potasse alcoolique (33 grammes de KOH dans un litre d'alcool à 90°) pendant 2 minutes, en remplaçant l'alcool qui s'évapore. Si l'on est en présence d'une grande quantité d'huile d'arachides, la solution de savon forme une bouillie ou une gelée à la température de 19—20°. Une addition de 10 à 15 p. 100 d'huile d'arachides dans l'huile d'olives et dans l'huile d'œillettes se décèle par un dépôt floconneux dans la solution alcoolique de savon à 19—20°; dans l'huile de ricin, il faudrait refroidir à 0°. Les tableaux XL à XLII donnent

¹ *Chem Ztg.*, 1893, p. 1453.

des indications sur les caractères extérieurs que présente la solution de savon pour d'autres huiles.

Si dans cet essai préliminaire la solution reste claire, on peut en général se dispenser de procéder à la séparation suivante de l'acide arachidique.

2. *Séparation des acides arachidique et lignocérique, d'après Renard*¹. — Elle s'effectue sur 10 à 40 grammes d'huile, suivant la proportion supposée d'acide arachidique ; on commence par séparer les acides solides, ainsi qu'il est dit, p. 335, et on fait cristalliser, dans 50 à 100 centimètres cubes d'alcool à 90°, les acides arachidique et lignocérique beaucoup moins solubles que l'acide palmitique ou stéarique. On évite de faire refroidir la liqueur au-dessous de +15°. Le point de fusion doit être alors à 70—71° (abaissé par une trace d'acides stéarique et palmitique). Autrement, on fait cristalliser dans une quantité connue d'alcool à 90 p. 100, jusqu'à obtention de ce point de fusion. Comme 100 centimètres cubes d'alcool à 90 p. 100 dissolvent à 15° environ 0,022 gramme d'acide arachidique ou lignocérique, on doit tenir compte de la quantité qui passe en solution dans l'alcool et l'ajouter au poids trouvé.

La teneur de l'échantillon en huile d'arachides est obtenue en multipliant le poids d'acide par 21. L'huile d'arachides contient en effet 1/21 en moyenne d'acide arachidique ou lignocérique.

g. Réactions colorées. — Parmi le grand nombre de réactions colorées proposées pour la caractérisation des huiles et des graisses, bien peu se sont maintenues. Parmi ces dernières, les plus importantes sont les suivantes :

1. *Réaction de Baudouin, pour l'huile de sésame.* — Elle repose sur la coloration rouge fleurs de pêcher que donne cette huile avec l'acide chlorhydrique contenant du sucre. Cette réaction est très sensible avec 1 p. 100 d'huile de sésame dans une autre huile ; avec 0,5 p. 100 on obtient une coloration rose encore appréciable, tandis qu'avec les huiles pures d'olive, de colza, de chènevis, etc., l'acide ne prend qu'une coloration jaunâtre.

¹ *Ztschr. anal. Chem.*, 1873, 231.

On dissout 0,5 gramme de sucre finement pulvérisé dans 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,19 de densité; ensuite, on agite vigoureusement l'acide avec le même volume d'huile dans un verre conique. La coloration de l'acide doit être observée immédiatement après la séparation des deux couches, car après un long repos, l'acide chlorhydrique contenant du sucre prend toujours une coloration variant du brun rouge au brun foncé, qui peut donner lieu à des erreurs.

On a fait observer de divers côtés que certaines huiles d'olives pures donnent une faible coloration rose avec l'acide chlorhydrique contenant du sucre, d'où certaines erreurs possibles. L'auteur cependant n'a jamais remarqué ces colorations. Dans les cas douteux, on peut effectuer la réaction directement, d'après V. VILLAVECHIA et G. FABRIS ¹, avec le furfurol; ce dernier se forme notamment lorsqu'on fait agir les acides sur le sucre et donne naissance, d'après ces auteurs, à la réaction colorée. Cet essai s'effectue de la manière suivante :

Dans un verre conique, on agite vigoureusement pendant 1/2 minute, environ 5 centimètres cubes d'huile et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,19 de densité avec 6 à 8 gouttes d'une solution de 2 grammes de furfurol dans 100 centimètres cubes d'alcool.

En présence d'huile de sésame (jusqu'à 1 p. 100), l'acide qui se sépare possède une belle coloration rouge cramoisi. En l'absence d'huile de sésame, l'acide prend tout au plus une couleur variant du jaune au jaune brun. Egalement dans cet essai, on doit observer la coloration de l'acide aussitôt après la séparation des couches de liquides.

D'après VILLAVECHIA et FABRIS, la coloration de la réaction de BAUDOIN serait due à une huile alcoolique épaisse se retrouvant dans l'insaponifiable.

C'est à cause de la sensibilité de cette réaction, que la loi allemande, du 15 juin 1897, sur le commerce du beurre et du fromage, ordonne l'addition d'au moins 10 p. 100 d'huile de sésame dans la margarine, afin de la distinguer du beurre. L'huile de sésame employée pour cette addition, mélangée avec de l'huile de coton ou

¹ *Ztschr. af. angew. Chem.*, 1893, Heft 17.

d'arachides dans la proportion 0,5 : 99,5, donnerait une coloration rouge encore plus nette avec l'acide chlorhydrique et le furfurole.

D'après P. SOLTSIEN, une addition de 10 à 20 p. 100 d'huile de sésame n'est plus caractérisée dans les vieux produits. Après 8 semaines, la réaction est à peine aussi sensible qu'avec 1 p. 100 d'huile de sésame. Dans un mélange devenu rance, de suif et de saindoux, vieux de 6 mois, on n'a pu constater la présence de 10 p. 100 d'huile de sésame ¹.

Dans l'exécution de la réaction de BAUDOIN, il est à considérer que différentes couleurs d'aniline ajoutées aux graisses et huiles donnent déjà une coloration rouge avec l'acide chlorhydrique seul. L'instruction officielle du 1^{er} avril 1898, pour l'essai chimique des beurres et fromages, ordonne d'éliminer éventuellement les matières colorantes virant au rouge par l'acide chlorhydrique, avant d'effectuer la réaction de l'huile de sésame. Dans ce but, on agite avec de l'acide chlorhydrique à 1,125 de densité et on recommence l'opération jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'acide ne se colore plus.

Selon SOLTSIEN ², SIEGFELD, et FENDLER ³, ce traitement peut être une cause d'erreurs, car en même temps qu'on élimine les couleurs d'aniline, on peut entraîner le composé qui donne naissance à la réaction de BAUDOIN.

2. *Réaction de Soltsien pour l'huile de sésame.* — Cette réaction, très recommandée par BEYTHIEN ⁴ et par Utz ⁵, est également, d'après FENDLER, indépendante de la présence des couleurs d'aniline, car ces dernières sont réduites par le chlorure de zinc employé par SOLTSIEN. Cette réaction s'effectue de la manière suivante :

On dissout 2 à 3 volumes du corps gras à examiner (préalablement fondu au bain-marie, si c'est nécessaire), dans un volume double de benzine, et on agite avec 2 à 3 volumes de solution chlorhydrique de zinc (réactif de BETTENDORF) jusqu'à mélange homogène,

¹ *Offentl. Chem.*, 1897, 494.

² *Milch. Zeitung*, 1899, 243.

³ *Chem. Revue*, 1903, 10

⁴ *Chem. Ztg.*, 1900, 1019.

⁵ *Chem. Ztg.*, 1901, 412.

en chauffant sur un bain-marie à 40°. Après séparation de la solution de chlorure de zinc, on plonge le verre dans de l'eau à 80°, jusqu'au niveau de la solution de chlorure de zinc, de manière à éviter, autant que possible, l'ébullition de la benzine. On chauffe jusqu'à ce que la coloration rouge (en présence d'huile de sésame) n'augmente plus.

3. *Réaction de Halphen pour l'huile de coton.* — On met dans un tube à essais 2 centimètres cubes d'huile, 2 centimètres cubes

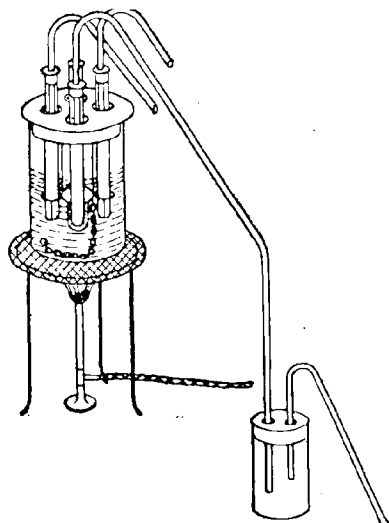


Fig. 123. — Appareil pour la recherche de l'huile de coton (Halphen).

d'alcool amylique et 2 centimètres cubes d'une solution à 1 p. 100 de soufre dans le sulfure de carbone, et on plonge le tube à moitié dans une solution bouillante de sel marin (fig. 123). Le sulfure de carbone qui distille se rassemble dans le verre placé plus bas. Si après 10 minutes de chauffage, une coloration rouge ou orange n'a pas pris naissance, on remplace le sulfure de carbone distillé et recommence le chauffage pendant 5 à 10 minutes. La réaction ne se produit pas avec l'huile d'olive, l'huile de colza, l'huile de chènevis, l'huile d'arachide, l'huile d'amande, l'huile de

sésame, l'huile d'œillette et les huiles de poissons. Les huiles de poissons donnent bien, après chauffages répétés, une faible coloration, mais si l'on agite le tube de manière à faire monter le liquide le long de la paroi, la mince couche de liquide ainsi observée ne présente plus de teinte rose. Au contraire, avec les huiles contenant une faible quantité d'huile de coton, la teinte rouge s'observe encore plus nettement en faisant ainsi monter le liquide le long de la paroi du tube.

Les huiles de coton chauffées préalablement à 210° donnent encore la réaction d'HALPHEN, il n'en est plus de même avec les huiles qui ont été portées à une température de 230° pendant 10 minutes, ou avec les huiles soufflées.

• RAIKOW ¹ admet que la réaction d'HALPHEN est due à un acide non saturé. La coloration rouge prend naissance par suite de la fixation de soufre sur une double ou une triple liaison, avec formation du groupe chromophore sulfoaldéhydique ou sulfocétonique.

La substance chromogène paraît n'exister qu'en très petite quantité, elle est retenue en partie dans les tourteaux de graines de coton. Elle a la propriété de passer dans la graisse du porc et du bœuf, lorsqu'on nourrit ces animaux avec des tourteaux de graines de coton. C'est pourquoi on peut observer la réaction d'HALPHEN avec des graisses de porc, non additionnées d'huile de coton. Dans ce cas, on démontre la présence de l'huile de coton au moyen de la réaction de la phytostérine (p. 380).

4. — Dans le cas où la réaction d'HALPHEN serait négative avec une huile que l'on supposerait contenir de l'huile de coton cuite, on peut parfois caractériser celle-ci par le traitement avec l'acide azotique à 1,41 de densité.

En agitant 1 à 2 centimètres cubes d'huile avec un volume égal de cet acide, il se produit une coloration rouge brun ; dans les mêmes conditions, l'huile d'olives donne une coloration jaune sale, qui passe au brun après un long repos. Cet essai permet de déceler 20 p. 100 d'huile de coton dans l'huile d'olive, mais comme l'huile de colza agitée avec le même acide donne aussi une coloration brune, cette réaction n'a de valeur que pour caractériser une addition massive d'huile de coton.

5. *Réaction de Millian* ². — Elle repose sur la réduction du nitrate d'argent par l'huile de coton et s'effectue de la manière suivante :

On dissout 5 centimètres cubes des acides gras séparés de l'huile dans 15 centimètres cubes d'alcool à 90°, et on fait bouillir avec 2 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent à 3 p. 100, pendant 1 à 3 minutes. En présence d'huile de coton, la liqueur prend une teinte foncée, et les acides gras qui montent à la surface ont une teinte analogue, par suite de la présence d'argent réduit.

La réaction est très nette pour une addition de 5 p. 100 d'huile

¹ *Chem. Ztg.*, 1900, 584.

² *Comptes rendus*, 1888, 550.

de colon ; à la teneur de 1 p. 100, on constate encore une faible coloration brun chocolat. Les huiles, fortement cuites, donnent la réaction très faiblement ou même pas du tout.

6. Parmi les autres réactions colorées quantitatives, qui sont caractéristiques pour les huiles pures ou pour une forte addition de ces dernières dans d'autres huiles, il faut citer les suivantes :

Les huiles brutes de colza et de moutarde donnent par agitation avec l'acide sulfurique à 1,53-1,62 de densité, une coloration intense variant du vert pré au vert bleuâtre, que l'on observe dans le mélange et dans les acides qui se séparent par le repos. Les huiles brutes de lin et de chènevis donnent des colorations analogues, mais beaucoup moins intenses.

Les huiles de poisson produisent avec divers réactifs, par exemple avec la potasse et la soude alcooliques demi-normales, l'acide phosphorique sirupeux, etc., des colorations variant du brun rouge au rouge sale, qui permettent de caractériser les huiles de poisson pures, ou ajoutées à dose massive dans d'autres huiles, mais insuffisantes pour déceler de faibles proportions d'huile de poisson.

h. Recherche des huiles végétales dans les huiles animales. —

Le procédé repose sur la séparation et la caractérisation des alcools supérieurs.

1. *Epreuve de la phytostérine*, d'après SALKOWSKI¹ et A. BÖMER². — Tous les corps gras d'origine animale contiennent de la cholestérine (généralement 0,1 p. 100 et moins), les huiles de poisson jusqu'à 2 p. 100, les huiles d'œufs environ 4,5 p. 100 ; les huiles végétales par contre contiennent de la phytostérine (0,5 à 1 p. 100³). La cholestérine et la phytostérine sont des alcools aromatiques tertiaires de la formule C²⁷H⁴⁴O. La cholestérine fond de 143°,4 à 150°,8 (corr.) et cristallise en minces tablettes de section rhombique (fig. 129). Le plus souvent on rencontre des cristaux de la forme de la figure *α*, rarement les figures

¹ *Analyt. Chem.*, 1887, 337.

² *Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genussm.*, 1898, p. 21, 81, 332.

³ Ces proportions se rapportent aux alcools bruts, non encore purifiés par cristallisation.

b et *c*. Le point de fusion de la phytostérine est plus variable, il oscille entre 138,0 et 143,8 (corr.), suivant le corps gras dont elle provient¹. Il paraît donc exister plusieurs phytostérines, dont la forme cristalline est essentiellement différente de celle de la cholestérine, qui le plus souvent est en aiguilles terminées en pointe (fig. *d* et *e*) ; les formes *f*, *g*, *h* sont plus rares.

Les mélanges de phytostérine et de cholestérine ont un point de fusion variable entre 138 et 150°,8, ils cristallisent dans la forme de la phytostérine ; si la cholestérine domine, on obtient des formes té-

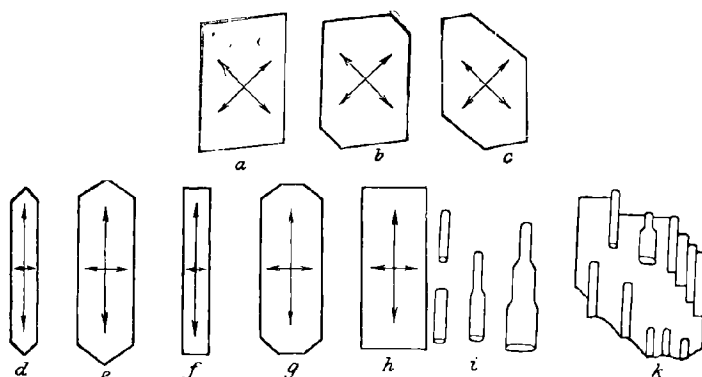


Fig. 129. — Cristaux de cholestérine.

lescopiques correspondant aux figures *i* et *k*. On n'obtient pas la séparation au moyen de cristallisations répétées. De faibles quantités de phytostérine abaissent déjà notablement le point de fusion de la cholestérine et modifient sa forme cristalline. En conséquence, il est facile d'établir, par l'étude de ces alcools supérieurs, si l'on est en présence d'une huile animale pure ou d'un mélange d'huiles végétale et animale. La caractérisation d'une huile animale dans une huile végétale n'est possible que dans les cas d'une addition grossière, à cause des variations du point de fusion de la phytostérine.

2. *Séparation des alcools supérieurs.* — Dans une grande capsule de porcelaine, on dissout 40 grammes d'hydrate de potasse dans 20 centimètres cubes d'eau, on ajoute 50 centimètres cubes d'huile, 40 centimètres cubes d'alcool à 90° et on agite constamment au bain-marie.

¹ Ces valeurs se rapportent à la fin de la fusion.

La saponification est faite lorsque la masse mousse brusquement. Après que l'alcool est évaporé, on ajoute peu à peu de l'eau chaude (1 litre en tout) en agitant constamment, de manière à dissoudre le savon. La masse, après une certaine addition d'eau, devient gélatineuse et transparente ; à partir de ce moment, elle se dissout facilement et rapidement par addition d'eau. La solution refroidie, qui doit être claire, est agitée vigoureusement 3 fois dans une ampoule à séparation, avec 600-700 centimètres cubes d'éther sulfurique. S'il se produit une émulsion, on la fait disparaître, en ajoutant un peu d'alcool absolu. Les extraits étherés sont réunis et distillés. On dissout le résidu dans environ 10 centimètres cubes d'alcool absolu, et à la solution chaude placée sur le bain-marie, on ajoute peu à peu de l'eau distillée jusqu'à formation d'un trouble. On laisse refroidir à la température de l'appartement et on filtre le dépôt cristallin insaponifiable, souvent coloré en jaune. On le redissout sur le filtre par un peu d'alcool et on le précipite par l'eau, on recommence ainsi, jusqu'à ce que le point de fusion des cristaux séparés soit constant, après séchage sur le filtre ou sur une plaque poreuse. Ces cristaux sont examinés au microscope, mais souvent la forme cristalline apparaît déjà à l'œil nu.

3. *Epreuve de l'acétate de phytostérine*, d'après BOEMER¹.— Elle est plus sensible que celle de la phytostérine, et permet de reconnaître une addition de 1 p. 100 d'huile végétale dans une huile animale.

La chlostérine brute provenant de 100 grammes d'huile est bouillie avec 2 centimètres cubes d'anhydride acétique, on chasse l'excès et le résidu est cristallisé plusieurs fois dans l'alcool. L'acétate de cholestérine fond à 114,3-114°,8 (corr.), l'acétate de phytostérine à 125,6-137°,0 (corr.). Après plusieurs cristallisations d'un mélange, les cristaux s'enrichissent en phytostérine, et par suite le point de fusion devient plus élevé. Si, après plusieurs cristallisations, le point de fusion reste constant vers 115°, on est en présence d'une huile animale pure, autrement il y a une addition d'huile végétale. Par saponification des acétates avec la potasse alcoolique, on met en

¹ *Zeitschr. f. Nahrungs. u. Genussm.*, 1901, p. 1070.

liberté les alcools, dont on étudie la forme cristalline (voy. plus haut).

L'épreuve de l'acétate de phytostérine peut être utile pour reconnaître la présence de margarine dans le beurre, lorsque les constantes habituelles ne permettent pas de conclure avec certitude, car la margarine, presque toujours, contient une huile végétale ¹.

4. *Séparation des alcools supérieurs dans un mélange d'huile grasse et d'huile minérale*, d'après MARCUSSEN ². — Le procédé de séparation précédent ne suffit plus dans le cas d'un mélange d'huile grasse et d'huile minérale, car l'huile minérale est séparée en même temps.

α. Dans ce cas, on saponifie 100 grammes d'huile de la manière habituelle, et on enlève d'abord l'huile minérale d'après SPITZ et HÖNIG; les alcools supérieurs ne sont qu'incomplètement entraînés par la benzine de la solution alcoolique à 50 p. 100; on évapore la solution alcoolique de savon pour chasser l'alcool, on reprend par l'eau et on épuise plusieurs fois par l'éther éthylique. Les alcools supérieurs, ainsi obtenus, sont cristallisés plusieurs fois dans l'alcool à 70 p. 100.

La méthode précédente α, toujours applicable, peut être remplacée par les procédés β et γ, dans les cas suivants:

β. En présence d'une huile minérale légère, analogue au pétrole, comme, par exemple, certaines huiles à brûler, qui sont des mélange d'huile de colza et d'huile minérale, on peut séparer l'huile minérale de la cholestérine par distillation avec de la vapeur surchauffée. On sépare l'insaponifiable de la solution aqueuse de savon et on distille (la température de l'huile ne doit pas dépasser 200°) jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu d'environ 2 centimètres cubes. La cholestérine (moins facilement volatile que l'huile minérale légère) se concentre dans le résidu. On reprend par l'alcool à 70 p. 100 qui dissout très peu l'huile minérale à point d'ébullition élevé, et on purifie par des cristallisations répétées.

La séparation des alcools élevés dans un mélange d'huile épaisse, pour machines ou pour cylindres, s'effectue plus simplement de la manière suivante que d'après α ou β.

¹ *Ibid.*, 1902, p. 1018.

² *Mitteilungen*, 1900, 261; 1901, 239.

γ. On dissout l'huile dans 2 parties d'éther, et on reprécipite la majeure partie de l'huile dissoute avec autant d'alcool à 96°. Après dépôt, on décante la liqueur claire, on la distille jusqu'à concentration à 50 centimètres cubes, et après refroidissement on sépare d'avec l'huile qui s'est déposée. On saponifie alors le résidu par ébullition avec un alcali, on évapore, on reprend par l'eau et on agite plusieurs fois avec de l'éther. L'éther se charge des alcools supérieurs avec de très faibles quantités d'huile minérale. On purifie ensuite les alcools comme en 2 par cristallisations répétées dans l'alcool à 70°.

i. Indice de saponification de Köttstorfer. — L'indice de saponification désigne le poids de KOH en milligrammes nécessaire pour saponifier 1 gramme d'huile. Comme on le voit dans les tableaux XL-XLV, les huiles de colza, de moutarde, de ricin et de spermaceti se distinguent des autres huiles grasses, par leur faible indice de saponification. Les huiles grasses, contenant des huiles minérales insaponifiables, possèdent des indices de saponification plus faibles que les huiles pures (voy. p. 224).

1. Saponification à chaud d'après Köttstorfer. — Pour l'exécuter, on doit disposer de deux liqueurs titrées, savoir une solution d'acide chlorhydrique et une lessive alcaline alcoolique, chacune sensiblement demi-normale. La lessive se prépare en dissolvant la quantité nécessaire d'hydrate de soude ou de potasse à l'alcool, dans aussi peu d'eau que possible, et on dilue dans l'alcool à 96° exempt de fusel. Le lendemain, on filtre rapidement sur un filtre à plis. L'hydrate de sodium a l'avantage de donner un carbonate beaucoup moins soluble dans l'alcool que le carbonate de potasse; or, quelles que soient les précautions que l'on prenne, on ne peut éviter la carbonatation par l'air. Le flacon dans lequel on conserve la lessive doit être muni d'un tube garni de chaux sodée, fixé dans le bouchon, pour retenir l'acide carbonique.

On chauffe 15 minutes au bain-marie, dans un ballon d'ERLENMEYER¹ à large col, muni d'un réfrigérant à reflux, 1 à 2 grammes d'huile (clarifiée au besoin par filtration à chaud), et 25 centimètres

¹ On emploie de préférence le verre de SCHOTT et GEN, d'Iéna, qui résiste assez bien aux alcalis. Voy. HEFELMANN et MANN, *Pharm. Centralhalle* 1895.

cubes de soude mesurés à la burette, on ajoute quelques petits fils de verre pour régulariser l'ébullition. On fait un essai à blanc avec 25 centimètres cubes de soude dans les mêmes conditions, pour tenir compte de la variation du titre de la soude alcoolique et de son action sur le verre. La saponification terminée, on ajoute 1 centimètre cube de solution alcoolique de phénolphthaléine à 1 pour 100, on titre en retour les deux essais avec l'acide chlorhydrique. Il faut éliminer soigneusement toutes traces d'acide carbonique; à la fin du titrage, on chauffe l'essai au bain-marie, et s'il se produit une coloration rouge, on ajoute à nouveau de l'acide chlorhydrique pour la faire disparaître. Eventuellement, on répéterait cette opération, si par un nouveau chauffage, la coloration rouge reparaisait.

Exemple : On a saponifié 2,2334 grammes d'huile par 25 centimètres cube de soude alcoolique. Au titrage on a obtenu :

Témoin, 25 cm ³ soude	=	23,36 cm ³ acide chlorhydrique	
Titrage de l'essai	=	8,00 » »	»
On a donc employé		15,36 cm ³ d'acide chlorhydrique	

ou une quantité équivalente de soude pour la saponification de l'huile.

Si 1 cm ³ d'acide chlorhydrique correspond à	0,0280	gr. KOH	
15,36 » » »	correspondent à	0,43008 » »	
Donc, 2,2334 gr. d'huile nécessitent.		0,43008 » »	
		et 1 gr. d'huile =	192,6 mgr.

Par conséquent, 192,6 est l'indice de saponification de l'huile.

Les huiles de poisson donnent par saponification avec une lessive alcoolique une solution dont la couleur varie du rouge foncé au rouge brun, qui rend très difficile le titrage à la phénolphthaléine. Dans ce cas, il est préférable d'employer comme indicateur le *bleu alcalin de MEISTER, LUCIUS ET BRÜNING*, proposé par G. DE NEGRI et G. FABRIS. Ce colorant rouge, en solution alcaline, passe au bleu en solution acide. Dans le titrage par le bleu alcalin, on emploiera de préférence une solution alcoolique saturée à froid de l'indicateur (environ 2 0/0), dont on prendra 2 centimètres cubes pour l'essai témoin et 3 centimètres cubes pour la solution de savon; les liquides à titrer seront dilués par 50 centimètres cubes d'alcool neutralisé.

2. *La saponification à froid d'après HENRIQUES*, repose sur ce fait que les glycérides solides et liquides, ainsi que les cires sont saponifiés à froid, en solution dans la benzine ou l'éther de pétrole, par la potasse alcoolique normale, en 18-20 heures. Ce procédé, très pratique, est très employé, chaque fois que l'on dispose du temps nécessaire. Pour les mélanges d'huile grasse et d'huile minérale, ainsi que pour le suint, il faut provisoirement n'employer que le procédé de saponification à chaud.

Dans une fiole d'ERLENMEYER, on dissout 3 — 4 grammes d'huile dans 25 centimètres cubes d'éther de pétrole et on ajoute 25 centimètres cubes de potasse alcoolique. Pour les cires d'abeilles et d'autres insectes, on fait la dissolution dans de la benzine bouillant vers 100°. La potasse alcoolique employée ne doit contenir qu'une faible quantité d'eau (3 p. 100). On fait en même temps un essai avec un échantillon de l'huile, dans une deuxième fiole d'ERLENMEYER, en ajoutant seulement 25 centimètres cubes de potasse alcoolique normale. Les deux fioles sont fermées au moyen de capuchons en caoutchouc. On abandonne au repos pendant 18-24 heures, après quoi on titre l'excès d'alcali du premier essai, et l'alcali total du second, au moyen d'acide chlorhydrique demi-normal. Comme précédemment, on fait bouillir les solutions de savon, les fioles ayant été munis d'un déflegmateur, afin d'éliminer l'influence des traces d'acide carbonique qui peuvent exister. L'huile de ricin, qui est entièrement soluble dans l'alcool, est complètement saponifiée à froid par la lessive alcoolique normale, sans addition d'éther de pétrole.

Le procédé de saponification à froid, exécuté dans la forme précédente, donne des résultats qui concordent avec ceux du procédé de saponification à chaud.

Les huiles qui possèdent un indice de saponification élevé, par exemple, l'huile de dauphin, 216-272, l'huile de palmiste, 248, l'huile de noix de coco, 246-268, etc., contiennent des quantités notables d'acides volatils de faibles poids moléculaires, qui correspondent à des indices de REICHERT plus ou moins élevés, de 2,5 à 63,8 (voy. les tableaux XLI à XLV).

k. Poids moléculaire moyen des acides gras. — Lorsque, dans un mélange d'huile grasse et d'huile insaponifiable, on veut rechercher

la nature de la première, on détermine avant tout, outre l'indice d'iode, le poids moléculaire moyen des acides gras séparables de l'échantillon d'huile par saponification, élimination de l'insaponifiable par agitation d'après SPITZ et HÖNIG et décomposition de la solution de savon par un acide minéral.

Cette détermination s'obtient généralement en dissolvant de 0,5 à 1 gramme d'acide gras dans l'alcool neutralisé et titrage avec de la soude alcoolique normale décime, jusqu'à virage de la phénolphthaleïne. D'après le nombre de neutralisation ainsi obtenu, on calcule le poids moléculaire.

De cette manière, on obtient, d'après TORTELLI et PERGAMI¹, des résultats généralement trop élevés, car les acides séparés contiennent des anhydrides ou des lactones non attaqués par les alcalis étendus à froid. La quantité de ces anhydrides augmente avec l'ancienneté des huiles.

Pour obtenir le poids moléculaire exact, il est nécessaire de faire bouillir les acides gras avec de la potasse alcoolique demi normale, comme pour la détermination de l'indice de saponification.

Le poids moléculaire moyen s'obtient ensuite d'après la formule :

$$m = \frac{56160}{v},$$

dans laquelle v représente l'indice de saponification des acides gras employés et 56160 le poids moléculaire de la potasse caustique multiplié par 1000. Ces différences entre les poids moléculaires, calculés d'après l'indice de neutralisation et d'après l'indice de saponification, oscillent, selon TORTELLI et PERGAMI, entre 0 et 20 (32 ?). Pour l'huile de colza, par exemple, la différence atteint, suivant l'ancienneté, de 5,7 à 9,1, pour l'huile de coton 3 à 14,4, pour l'huile de lin 10,3 à 19,6.

Le tableau suivant donne le poids moléculaire moyen des acides gras insolubles de quelques huiles et graisses.

¹ *Chem. Revue*, 1902, p. 182 et 201.

TABLEAU XXXVII
Poids moléculaire des acides gras

Nature de la matière grasse	Tortelli et Pergami	Offices d'essais
Huile d'amandes	277,5	267,4
» de coton	274,3	262,6
» d'arachides	280,5	—
» de colza	309,1	303,6
» de ricin	296,7	—
» de lin	273,2	275,3
» d'olives	279,1	—
Suif de bœuf	270,8	—
Saindoux	276,2	—
Suif végétal	262,2	—
Huile d'os	—	273,2

On voit d'après ce tableau que l'huile de colza se distingue particulièrement par le poids moléculaire élevé de ses acides gras (acide érucique, etc.).

Le tableau suivant donne le poids moléculaire et l'indice de saponification de quelques triglycérides purs, dont les 6 derniers se rencontrent principalement dans les huiles de graissage.

TABLEAU XXXVIII

Triglycérides	Formule	Poids moléculaire	Indice de saponification
Butyrine	$C^3H^5(O.C^4H^7O)^3$	302	557,3
Valérine	$C^3H^5(O.C^5H^9O)^3$	344	489,2
Caproïne	$C^3H^5(O.C^6H^{11}O)^3$	386	436,1
Caprinc	$C^3H^5(O.C^{10}H^{19}O)^3$	554	303,7
Laurine	$C^3H^5(O.C^{12}H^{23}O)^3$	638	263,8
Myristine	$C^3H^5(O.C^{14}H^{27}O)^3$	722	233,1
Palmitine	$C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$	806	208,8
Stéarine	$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$	890	139,1
Oléine	$C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$	884	190,4
Linoléine	$C^3H^5(C.C^{18}H^{31}O)^3$	878	191,7
Ricinoléine	$C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$	932	180,6
Erucéine	$C^3H^5(O.C^{22}H^{41}O)^3$	1 052	160,0

I. Indice d'éther. — L'indice de saponification des corps gras, qui

contiennent des acides libres, peut être considéré comme la somme de l'« indice d'acide » et de l'« indice d'éther ». L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydrate de potasse nécessaires pour saturer les acides libres dans 1 gramme de corps gras (déterminé d'après les p. 199 et 201) ; l'indice d'éther est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saponifier la graisse neutre dans 1 gramme du corps gras.

L'indice d'éther peut s'obtenir, soit par différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide, soit directement. Pour cela, on prend l'essai neutralisé par la potasse, qui a servi à déterminer l'indice d'acide, et on le traite exactement comme pour la détermination de l'indice de saponification, c'est-à-dire à l'ébullition avec 25 centimètres cubes de potasse alcoolique et titrage de l'excès de potasse par l'acide sulfurique.

La détermination de l'indice d'éther ne joue pas un rôle important, sauf exceptions, dans l'examen des lubrifiants ; au contraire, il est très important dans l'analyse des cires d'abeilles, pour lesquelles, le rapport de l'indice d'acide à l'indice d'éther est caractéristique (p. 463).

m. Indice de Reichert-Meißl. — On ne détermine pas habituellement la teneur d'une graisse en acides gras volatils. Par contre, en déterminant, d'après REICHERT-MEISSEL, la capacité de saturation des acides gras volatils contenus dans 5 grammes de corps gras, on obtient des valeurs comparatives pour la richesse en acides volatils.

A l'origine, l'indice de REICHERT désignait le nombre de centimètres cubes de lessive alcaline nécessaires pour neutraliser les acides volatils extraits de 2,5 grammes de matière grasse. La détermination de l'indice de REICHERT-MEISSEL a lieu rarement pour les huiles de graissage, par exemple, dans le cas d'indice de saponification très élevé, dû à la présence d'huile de palmiste, d'huile de dauphin, ou d'huile soufflée ; on fait principalement cette détermination dans le cas de falsification du beurre naturel (indice de REICHERT-MEISSEL = 26 à 32). Parmi les adultérants du beurre, on rencontre surtout la margarine, le saindoux et le beurre de coco. Les deux premiers contiennent très peu d'acides volatils, indice REICHERT-MEISSEL de 0 à 1 ; le beurre de coco a un indice REICHERT-MEISSEL de 7 à 7,5. Ces additions diminuent donc l'indice de REICHERT-MEISSEL du beurre naturel.

1. *Le mode opératoire de MEISSL*¹, pour la détermination de l'indice de REICHERT-MEISSL, est le suivant :

On saponifie au bain-marie, dans un ballon de 200 centimètres cubes, 5 grammes d'huile ou de graisse clarifiée, avec environ 2 grammes de potasse caustique solide et 50 centimètres cubes d'alcool à 70 p. 100, en agitant. Après volatilisation complète de l'alcool, on dissout la pâte de savon dans 100 centimètres cubes d'eau et on additionne de 40 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 10), avec quelques grains de pierre ponce. On distille avec un réfrigérant de LIEBIG, en évitant l'entraînement d'acide sulfurique au moyen du dispositif de REITMAYR. On recueille 110 centimètres cubes du distillatum dans un vase gradué, ce qui demande environ 1/2 heure pour l'essai du beurre, on filtre 100 centimètres cubes du distillatum dans un second vase gradué, pour séparer les particules d'acides gras solides qui ont pu être entraînées, et on titre avec de l'alcali normal décime jusqu'à neutralisation en présence de tournesol ou de phénolphthaléine. Le nombre obtenu est augmenté de sa dixième partie, puisqu'on a opéré sur 100 centimètres cubes au lieu de 110, et on rapporte le résultat à 5 grammes de matière.

L'alcool employé pour la saponification doit être naturellement exempt d'acide et d'aldéhyde. Il est bon de faire un essai de contrôle sans corps gras, ou d'employer un alcool distillé sur de la potasse caustique.

D'après SCWEISSINGBR, l'emploi d'alcool non purifié entraîne une erreur importante, par suite de la formation d'acide acétique pendant l'ébullition avec la potasse. Le meilleur alcool du commerce, dans un essai à blanc, a donné un indice de REICHERT de 0,66 ; l'alcool absolu a donné 0,28.

Dans le procédé de REICHERT, on n'obtient pas la totalité des acides gras volatils ; d'après R. MEYER, la distillation dans un courant de vapeur donnerait une valeur de 25 p. 100 plus élevée².

2. *Mode opératoire de LEFFMANN et BEAM*³. — Ces auteurs ont établi qu'il est difficile de chasser complètement l'alcool de la solution de

¹ DINGLER, *Polyt. Journal*, 223, 229.

² LEWKOWITSCH, *Analysis*, I, 283.

³ *Analysis of milk and milk products*, Philadelphia, 1893, 65.

savon, et que pendant la distillation subséquente avec l'acide sulfurique, il peut y avoir formation d'esters. En outre, la facile absorption de l'acide carbonique par la lessive alcoolique donne lieu à des erreurs. Pour éviter ces inconvénients, d'ailleurs peu importants, ils opèrent la saponification en présence de soude et de glycérine de la manière suivante : On chauffe à feu nu dans une fiole d'ERLENMEYER de 500 centimètres cubes environ, 5 grammes de corps gras exempt d'eau, avec 20 grammes de glycérine du poids spécifique 1,26 et 2 centimètres cubes de soude (préparée avec 100 gr. KOH et 100 grammes H²O), en agitant continuellement, jusqu'à ce que l'eau soit complètement évaporée et que le liquide soit devenu clair. Après refroidissement à environ 80°, on ajoute 90 grammes d'eau chaude à 80–90°, on chauffe au bain-marie si s'est nécessaire, jusqu'à solution claire, et on précipite les acides gras avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (25 gr. SO³H² concentré dans un litre d'eau). On procède ensuite comme précédemment d'après REICHERT-MEISSEL.

Le procédé de saponification de LEFFMANN-BEAM a donné toute satisfaction lors des essais de vérification effectués au *Kaiserlich. Gesundheitsamt*, de Berlin, et il est en conséquence employé en Allemagne pour tous les essais officiels de corps gras et fromages.

n. Indice de Hehner. — L'indice de HEHNER indique le rendement en acides gras insolubles dans l'eau fourni par 100 parties de corps gras. Il a particulièrement de l'importance pour juger la valeur des matières premières employées dans l'industrie des bougies de stéarine et des savons. On le détermine de la manière suivante :

On saponifie 3 à 4 grammes de graisse par la polasse alcoolique, on chasse l'alcool par évaporation, on dissout le savon dans l'eau chaude, et on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que les acides gras se séparent à la surface en une huile claire. On les verse sur un filtre humide et on lave à l'eau chaude, en ayant soin que le filtre soit toujours plein, jusqu'à élimination de l'acide minéral. Si les acides gras ne sont pas suffisamment solides, on peut les additionner d'un poids connu de paraffine. Les acides lavés sont dissous dans l'alcool, l'alcool est évaporé, le résidu est séché à 100° et pesé. On n'attend pas un poids rigoureusement constant car l'acide

oléique a de la tendance à s'oxyder et à céder des matières volatiles à chaud. Des différences de poids de 1 à 2 milligrammes, après le premier et le second séchage, sont sans importance.

La plupart des corps gras ont un indice de HEHNER de 92 à 95, le plus souvent de 95 environ. L'indice de HEHNER est naturellement plus faible pour les corps gras qui ont un indice de REICHERT-MEISSL élevé.

Ainsi, voici quelques indices de HEHNER :

Beurre de coco	82,4 — 90,5
Beurre de vache	86 — 88
Huile de palmiste	87,6 — 91,1
Huile de dauphin (tête)	66,3

o. Indice d'iode. — 1. *Théorie de l'indice d'iode.* — La détermination de l'indice de brome, recommandée par Mc. LIXEY ¹ et autres, est maintenant presque toujours remplacée par la détermination de l'indice d'iode, qui donne des valeurs plus constantes et plus certaines.

On entend, par indice d'iode, la quantité d'halogène calculé en grammes d'iode, absorbée par 100 grammes du corps gras dans des conditions déterminées (durée de contact, nature du dissolvant de l'iode, excès de ce dernier, etc.).

L'iode n'agit que très faiblement sur les corps gras à la température ordinaire ; sous l'influence de la chaleur, son action est très irrégulière, et on n'a pas de réactions bien nettes. Par contre, d'après HÜBL, une solution alcoolique d'iode en présence de bichlorure de mercure, agit quantitativement à la température ordinaire sur les acides gras non saturés et leurs glycérides.

La réaction s'effectue sous l'influence du chlorure d'iode ², qui, d'après EPHRAÏM et WILS, se forme par la réaction suivante :

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1894, 275 ; 1899, 1084.

² Parmi les nombreux chimistes qui se sont occupés de l'indice d'iode de HÜBL, il faut citer : V. HÜBL, *Dingler. Polyt. Journ.*, CCLIII, 281 ; C. LIEBERMANN, *Berichte*, XXIV, 4117 ; SCHWEISSINGER, *Pharm. Centralh.*, 1887, n° 12 147, BENEDIKT, *Chem. Industrie*, 1887, Heft 8 ; MERKLING, *Chemikerztg*, 1887, n° 22 ; v. BRÜCHE, *Apoth. Zeitz.*, 1890, 493 ; HOLDE, *Mitteilungen*, 1891, 81 et 1892, 163 ; FAHRION, *Chemik. Ztg.*, 1891, 1792 et 1892, 863 ; GAULTER, *Annal. Chem.*, 1893, 303 ; EPHRAÏM, *Angew. Chem.*, 1895, 254 ; SCHWEITZER et LUNGWITZ, *Journ. Soc. Chem.*, 28 fevr. et 31 déc. 1895 ; WALLER, *Chemik. Ztg* 1895, 1786 et 1831 ; WILS, *Angew. Chem.*, 1898, 291 ; *Chem. Revue*, 1899, 1 ; HANUS, *Nahrungs u. Genussmittel*, 1901, 913 ; INGLE, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1902, 587, et 1984, 422.



La quantité de l'iode fixé correspond à 2 atomes d'iode pour les acides à double liaison, à 4 atomes pour l'acide linolique, à 6 atomes pour les acides linoléiques.

On obtient des absorptions complètes d'iode pour les huiles siccatives ou non siccatives, avec la solution d'iode de HÜBL ou de WALLER, en excès d'environ 50 p. 100 (calculé sur la quantité d'iode de la solution), et 18 à 24 heures de contact. Avec un excès de 75 p. 100 d'iode, deux heures de contact suffisent.

Si l'excès d'iode est insuffisant, les résultats sont trop faibles, avec plusieurs huiles siccatives et demi-siccatives. Les huiles siccatives, qui, par suite de leur teneur en glycérides avec deux ou trois double liaisons, possèdent un grand pouvoir absorbant pour l'iode, nécessitent naturellement une beaucoup plus grande quantité de solution d'iode que les huiles non siccatives, qui ne possèdent que des acides avec une seule double liaison, comme l'acide oléique, et de faibles quantités d'acides gras solides avec liaisons simples, qui n'absorbent pas d'iode.

2. *Variations de l'indice d'iode dues au mode de préparation de l'huile.* — Le mode de préparation de l'huile, surtout de celles qui sont naturellement riches en glycérides solides, a une grande influence sur l'indice d'iode, c'est le cas, par exemple, pour les huiles d'os, les huiles de pieds, l'huile d'arachides. Suivant l'usage auquel ces corps gras sont destinés, on exprime plus ou moins de glycérides solides, lors de la fabrication ; mais plus on élimine ces derniers et plus l'indice d'iode s'accroît. Les huiles d'os et de pieds pour les fins mécanismes, en particulier pour les chronomètres, etc., doivent rester limpides, même aux basses températures, aussi en sépare-t-on, autant que possible, les glycérides solides. Ces huiles sont formées d'oléine sensiblement pure et possèdent l'indice d'iode le plus élevé, parmi toutes les huiles de pieds du commerce. Les indices d'iode, obtenus pour les huiles d'os et de pieds, varient depuis 44 pour des huiles presque complètement solides à la température ordinaire, jusqu'à 82 pour des produits encore limpides à -10° .

D'après G. DE NÉGRÉ et G. FABRIS, les huiles d'olives extraites par les dissolvants ont un indice d'iode plus faible que les huiles obtenues

par expression, par suite de la teneur plus élevée des premières en glycérides solides. Un grand nombre d'huiles épaissies artificiellement, par insufflation d'un courant d'air, absorbent ainsi beaucoup d'oxygène avec formation d'oxyacides, d'où une diminution de l'indice d'iode; les *blown-oils* (*huiles soufflées*), ainsi préparées avec l'huile de coton, ont un indice d'iode qui descend jusqu'à 60. Les huiles de lin cuites à l'abri de l'air se transforment en vernis, en se polymérisant, et absorbent alors beaucoup moins d'iode (voy. Vernis, p. 492).

3. *Variations de l'indice d'iode, sous l'influence de modifications naturelles des huiles.* — On a déjà démontré que, pour les huiles entreposées, il peut se produire des variations dans leur indice d'iode. En conséquence, pour ne pas tirer de fausses conclusions de l'indice d'iode, surtout pour les huiles siccatives, on devra déterminer en même temps la densité et la teneur en oxyacides, qui augmentent pour les vieilles huiles. On a trouvé, par exemple, qu'une huile d'olives, possédant au début un indice d'iode de 85, donnait, après 19 mois de séjour dans des bouteilles fermées, un indice d'iode de 81. Une huile de colza, conservée 7 mois dans une capsule découverte, a donné un indice d'iode de 88,4, au lieu de 98,3 au début; un mélange d'huile d'olive de graissage et d'huile de colza, conservé dans les mêmes conditions pendant 14 mois, a subi une modification dans l'indice d'iode de 95 à 76; pour une huile d'œillettes, la rétrogradation de l'indice d'iode a été de 141 à 94,2. L'augmentation de la densité à 15° avait été: pour la première huile d'olives de 0,914 à 0,916; pour l'huile de colza, de 0,914 à 0,925; pour le mélange d'huiles d'olives et de colza de 0,915 à 0,933; pour l'huile d'œillettes, de 0,924 à 963. En même temps que se produisent ces modifications de l'indice d'iode et de la densité, dues, d'après MULDER¹, HAZURA², FARRION³ et autres, à la rupture des doubles liaisons par oxydation, polymérisation et formation d'anhydrides, la consistance des huiles modifiées devient plus épaisse⁴.

¹ *Die Chemie der trocknende Oele und ihre Anwendung in der Malerei*, Berlin, 1867.

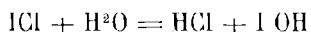
² *Monatshefte für Chemie*, 1880, 180 et 198.

³ *Chemik Ztg.*, 1893, 684 et 1848.

⁴ D'après l'unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires, en Allemagne (*Centralblatt für d. Deutsche-Reich*, 1898, 213), on détermine l'indice

4. *Détermination de l'indice d'iode d'après v. Hübl et Waller.*
 Pour effectuer une détermination d'indice d'iode on a besoin.

α. D'une *solution d'iode*. — On dissout 25 grammes d'iode et 30 grammes de bichlorure de mercure chacun dans 500 centimètres cubes d'alcool à 95°; les solutions sont filtrées, mélangées et, d'après WALLER, additionnées de 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. La solution ainsi préparée se conserve mieux que celle de HÜBL, car l'eau est fixée par l'acide chlorhydrique, et l'on évite la formation d'acide hypoiodique, qui dans les solutions de HÜBL se produit à côté de la réaction principale (formation de chlorure d'iode), d'après l'équation :



et donne lieu à d'autres réactions secondaires.

β. D'une *solution d'hyposulfite de sodium*, contenant 24,8 grammes du sel par litre d'eau, et dont le titre est établi et contrôlé toutes les 2 ou 3 semaines, d'après le procédé suivant, dû à VOLHARD.

Dans un flacon, fermé à l'émeri, contenant 10 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on fait couler 20 centimètres cubes d'une solution de bichromate (3,874 grammes de bichromate de potasse par 1 litre d'eau), dont on a une provision. Ces 20 centimètres cubes de bichromate mettent en liberté 0,2 gramme d'iode de la solution d'iodure de potassium, que l'on titre par la solution d'hyposulfite de sodium. Dans ce but, on laisse couler cette solution dans le flacon, jusqu'à ce que le mélange soit encore légèrement coloré en jaune, on ajoute alors une goutte d'empois d'amidon et on laisse couler la solution d'hyposulfite, jusqu'à ce que la dernière goutte fasse disparaître la coloration bleue.

γ. *Chloroforme*. — Le chloroforme, nécessaire pour dissoudre le corps gras, est examiné au point de vue de sa pureté de la manière

d'iode avec la solution de HÜBL (30 centimètres cubes). Pour les huiles non siccatives, on pèse 0,3-0,4 gramme d'huile, et on laisse 2 heures en contact. Pour les huiles siccatives, on emploie 0,13-0,18 gramme d'huile, et on laisse agir 18 heures. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de faire deux essais à blanc, l'un au début, l'autre à la fin.

suiivante. On ajoute 20 centimètres cubes de chloroforme à 20 centimètres cubes de la solution d'iode et on titre au bout de 2 heures avec la solution d'hyposulfite, en ajoutant 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 ; on fait également un titrage sans chloroforme. Si l'on n'obtient pas de résultats concordants, il faudra faire un essai à blanc lors des titrages ultérieurs.

d. *Solution d'iodure de potassium.* — Elle contient 1 partie d'iodure de potassium pour 10 parties d'eau.

e. *Empois d'amidon.* — On dissout 1 gramme d'amidon dans 100 centimètres cubes d'eau chaude, et on filtre la solution. Il est plus commode d'employer l'amidon soluble.

Mode opératoire. — Préparation préliminaire des huiles. — Les huiles limpides peuvent être employées directement ; les échantillons dont les impuretés ne sont pas constituées par des matières grasses étrangères, doivent en être dépouillées par filtration ; les huiles d'os et autres huiles chargées de matière grasses solides (stéarine, palmitine, etc.) en suspension, de même que les matières grasses solides, comme le suif, le saindoux, etc., sont purifiées des matières étrangères non grasses, par filtration dans l'entonnoir à filtration chaude.

La pesée des prises d'essai s'effectue dans de petits gobelets de verre de 3 centimètres de haut et 1,5 centimètre de large, munis d'une baguette de verre, ou pour les huiles très altérables à l'air dans de petits vases à pesées d'après HOLDE (p. 12). On pèse de 0,18 à 0,22 gramme de corps gras liquide, ou 0,5 gramme de corps gras solide, en procédant de la manière suivante : Du vase à pesées taré, on fait couler l'huile goutte à goutte en se servant de la baguette de verre (ou d'une pipette) dans un flacon de 300 centimètres cubes de capacité, muni d'un bouchon rodé, fermant hermétiquement, et on repèse ensuite le vase à pesées. On dissout ensuite l'huile dans 20 centimètres cubes de chloroforme, on ajoute à la solution 25 centimètres cubes (30 centimètres cubes s'il s'agit d'une huile siccativ) de solution de bichlorure [de mercure et d'iode. Après addition de la solution d'iode, on agite vigoureusement et on abandonne au repos, pendant 24 heures, dans un endroit à tempé-

rature normale et à l'abri de la lumière solaire directe. Si, pendant le repos, la solution vient à se troubler, on ajoutera du chloroforme jusqu'à clarification complète. A côté de cet essai, on fait un essai à blanc avec 25 centimètres cubes de la solution d'iode de HÜBL et 20 centimètres cubes de chloroforme. Au bout de 24 heures, on titre l'iode actif dans les deux essais, après addition de 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium et 150 centimètres cubes d'eau (ces derniers seulement dans la solution qui contient l'huile), au moyen de la solution d'hyposulfite de sodium. La différence des teneurs en iode ainsi obtenues donne la quantité d'iode absorbé par la quantité d'huile pesée. Il n'y a pas à tenir compte du bleuissement qui se produit après le titrage, lequel est dû à une séparation d'iode des composés d'addition.

Exemple : 0,1945 gramme d'huile de lin sont additionnés de 30 centimètres cubes de solution d'iode. 1 centimètre cube de solution d'hyposulfite de soude correspond d'après le titrage à 0,011572 gramme d'iode.

Après 24 heures de contact, on emploie pour fixer l'iode, dans 30 centimètres cubes de solution d'iode sans huile : 62,19 centimètres cubes d'hyposulfite de sodium, dans 30 centimètres cubes de solution d'iode contenant de l'huile : 33,39 centimètres cubes de solution d'hyposulfite.

La différence : 28,80 centimètres cubes de solution d'hyposulfite de sodium correspond à une quantité d'iode de $28,8 \times 0,011572 = 0,3333$ gramme d'iode, absorbés par 0,1945 gramme d'huile de lin. L'indice d'iode est donc de 171,3.

Dans le cas où l'on ne peut attendre 24 heures, on laisse seulement 2 heures en contact, mais on emploie un plus grand excès d'iode pour obtenir sensiblement les mêmes résultats ; on emploie alors 30 centimètres cubes de solution d'iode pour les huiles non siccatives, 40 centimètres cubes pour les huiles demi siccatives et 60 centimètres cubes pour les huiles siccatives.

5. *Détermination de l'indice d'iode d'après Wijs*. — Un inconvénient de la détermination de l'indice d'iode, d'après HÜBL-WALLER, est la longue durée de l'opération. Le procédé de WIJS, très recommandé par certains auteurs, est au contraire très rapide.

WUS emploie une solution de monochlorure d'iode dans l'acide acétique cristallisable. On la prépare en dissolvant à chaud, d'une part, 9,3573 grammes de trichlorure d'iode, d'autre part, 7,1374 grammes d'iode dans l'acide acétique cristallisable ; on réunit ensuite les 2 solutions en complétant à 1 litre. On peut encore dissoudre 13 gr. d'iode dans 1 litre d'acide acétique cristallisable et faire passer un courant de chlore jusqu'à ce que le titre de la solution soit doublé. WUS emploie le tétrachlorure de carbone au lieu du chloroforme, pour dissoudre le corps gras, le chloroforme du commerce contenant souvent de l'alcool. (Le tétrachlorure de carbone doit être, avant l'essai, examiné au point de vue de la présence de matières oxydables, au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique concentré.) Pour le reste, le mode opératoire est le même que celui de HÜBL, avec cette grande différence, cependant, qu'il n'est pas nécessaire d'attendre si longtemps. Pour les huiles et graisses dont l'indice d'iode est moindre que 100, il suffit d'une 1/2 heure de contact pour terminer la réaction ; pour les huiles demi siccatives, il est nécessaire d'attendre de 1/2 heure à 1 heure, et pour les huiles siccatives de 1 à 2 heures.

Le procédé de WUS, qui, d'après son auteur, donne pour les acides gras purs des résultats concordants avec la théorie, s'est déjà répandu dans l'industrie.

D'après LEWKOWITSCH ¹, KREIS ² et A. MARSHALL ³, les résultats obtenus avec la méthode de WUS, concordent bien avec ceux que fournit le procédé de HÜBL.

6. *Indice d'iode d'après Ephraïm et Hanus.* — EPHRAÏM emploie une solution de 16,23 grammes de monochlorure d'iode dans 1 litre d'alcool. Les indices d'iode trouvés avec cette solution concordent bien avec ceux que l'on obtient d'après HÜBL. L'inconvénient de ce procédé est l'instabilité de la solution. HANUS utilise le monobromure d'iode dans l'acide acétique cristallisable, que l'on obtient plus facilement pur que le chlorure d'iode. Les avis sont partagés sur la va-

¹ *Analyst*, 1899, 259.

² *Schweiz. Wochenschrift für Chem. u. Pharm.*, 1901, 215.

³ *Chem. Ztg.*, 1900, 267.

leur pratique de ce procédé; ses avantages sur le procédé de Wijs paraissent peu importants.

p. L'indice d'acétyle. — L'indice d'acétyle donne le nombre de milligrammes d'hydrate de potassium nécessaires pour neutraliser l'acide acétique provenant de la saponification de 1 gramme d'acides gras acétylés.

L'indice d'acétyle permet la détermination quantitative des hydroxyles d'une substance et donne par conséquent une mesure de la teneur en oxyacides ou alcools gras, d'un corps gras, d'un mélange de corps gras ou d'un élément de corps gras. Dans l'examen des huiles de graissage, la détermination de l'indice d'acétyle entre en jeu lorsqu'il s'agit de déterminer le degré d'oxydation d'une huile, éventuellement aussi la teneur en huile de ricin, constituée principalement par des glycérides d'oxyacides (relativement aux oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole, voy. p. 402).

*1. Indice d'acétyle d'après Benedikt-Ulzer*¹. — 20 à 40 grammes des acides gras non volatils, séparés d'après la p. 335, sont chauffés pendant deux heures au réfrigérant à reflux avec un volume égal d'anhydride acétique. Le mélange placé dans un gobelet de verre de 1 litre, avec 500 — 600 centimètres cubes d'eau, est porté à l'ébullition à 3 reprises, pendant 1/2 heure chaque fois, pour éliminer toute trace d'acide acétique. Pour éviter les soubresauts du liquide, on amène, au moyen d'un tube capillaire débouchant à la partie inférieure du gobelet de verre, un courant lent d'acide carbonique. Après chaque ébullition, on décante l'eau au moyen d'un siphon. Ainsi qu'on peut s'en assurer avec un papier de tournesol, l'acide acétique est éliminé après trois ébullitions. Les acides acétylés sont filtrés à l'étuve sur un filtre sec et on détermine l'indice d'acides acétylés et l'indice d'acétyle des acides gras. Dans ce but, on procède comme pour la détermination de l'indice d'acide et de l'indice d'éther d'un corps gras, mais en employant au lieu d'une lessive alcoolique une lessive aqueuse. On dissout 3 à 5 grammes des acides acétylés dans l'esprit de vin exempt d'acide et de fousel, on ajoute

¹ *Monatshefte für Chemie*, VIII, 40.

de la phénolphtaléine et on titre avec une lessive demi normale jusqu'à coloration rouge, on ajoute alors un excès de la lessive, on porte au bain-marie jusqu'à faible ébullition, et on titre à nouveau avec l'acide chlorhydrique.

La somme de l'indice d'acides acétylés et de l'indice d'acétyle est appelée *indice de saponification acétyle*. On peut donc, pour obtenir l'indice d'acétyle, déterminer l'indice de saponification et l'indice d'acide des acides gras acétylés et la différence représente l'indice d'acétyle. L'indice d'acétyle est égal à zéro, si la prise d'essai ne contient pas d'oxyacides gras.

Exemple : 3,379 grammes d'acides gras acétylés de l'huile de ricin nécessitent pour leur neutralisation 17 centimètres cubes de potasse demi normale ou $17,2 \times 0,02805$ grammes = 0,4825 grammes d'hydrate de potassium ; d'où l'indice d'acide acétyle : $482,5 : 3,379 = 142,8$. Au liquide neutralisé, on a encore ajouté 32,8 centimètres cubes, soit en tout 50 centimètres cubes de potasse. Après ébullition, on a employé 14,3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique demi normal pour le titrage. Pour la saturation de l'acide acétique séparé, il reste donc $32,8 - 14,3 = 18,5$ centimètres cubes de potasse demi normale ou $18,5 \times 0,02805 = 0,5189$ grammes d'hydrate de potassium, d'où l'indice d'acétyle : $518,9 : 3,379 = 153,6$.

La détermination de l'indice d'acétyle est d'une exécution délicate et dans des essais répétés avec la même huile, on obtient souvent des résultats contradictoires. En fait, lorsqu'on opère sur les acides gras acétylés provenant d'une même huile, divisés en deux portions, on obtient pour l'indice d'acides acétylés et pour l'indice d'acétyle des valeurs concordantes ; par contre, les acides obtenus dans des acétylations différentes conduisent souvent à des résultats discordants. L'hypothèse que l'acétylation des acides gras, d'après le procédé BENEDIKT, s'effectue irrégulièrement dans des essais différents, n'est pas suffisante pour expliquer les divergences observées.

D'après les expériences de HENRIQUES, il est possible que ces différences soient dues aux modifications qui se produisent sous l'influence d'un séchage plus ou moins prolongé, et ces modifications sont importantes pour les oxyacides, mais faibles pour les acides acétylés. D'après LEWKOWITZ, des réactions secondaires, comme la formation d'anhydrides, etc., peuvent se produire pendant l'acétylation

2. *Indice d'acétyle d'après Lewkowitsch et Henriques.* — Pour se rendre indépendant des réactions secondaires, LEWKOWITSCH¹ et HENRIQUES² déterminent l'indice d'acétyle de la manière suivante : Les acides acétylés sont saponifiés par la soude, et l'acide acétique séparé par l'acide sulfurique est titré dans le distillatum comme dans la méthode de REICHERT-MEISSL. Ce procédé, qui donne des valeurs notablement inférieures à celles du procédé de BENEDEKT, fournit également des résultats peu concordants, que les prises d'essai portent sur des acides provenant d'une même acétylation ou d'acétylations différentes, après un court séchage à 100° environ, avant la pesée (Voy. le tableau XXXIX.)

3. *Indice d'acétyle vrai (?) d'après Lewkowitsch.* — Suivant LEWKOWITSCH³, on doit déterminer non pas l'indice d'acétyle des acides gras, mais celui du corps gras lui-même. On fait donc bouillir directement ce dernier avec de l'anhydride acétique, après saponification et acidification par l'acide sulfurique, on titre l'acide acétique dans le produit acétylé en procédant par distillation comme il a déjà été indiqué. On obtient ainsi l'« indice d'acétyle apparent » du corps gras. Pour obtenir l'« indice d'acétyle vrai », on détermine de la même manière la quantité de potasse caustique nécessaire pour saturer les acides gras volatils non acétylés de la graisse primitive, et on retranche la valeur ainsi trouvée de l'indice d'acétyle apparent.

LEWKOWITSCH fait lui-même remarquer que cet indice d'acétyle des acides gras, outre les oxyacides et les alcools gras, indique toute une série d'autres corps, par exemple, les monoglycérides, les diglycérides et la glycérine. Or, les proportions de ces derniers composés peuvent varier dans une même huile, suivant que l'hydrolyse spontanée des triglycérides est plus ou moins avancée. L'indice d'acétyle des corps gras n'est donc pas une constante, mais une variable comme l'indice d'acide.

¹ *Analysis*, I, 293.

² *Chem. Ztg.* 1893, 637.

³ *Journ. Soc. chem. ind.* 1897, 503.

TABLEAU XXXIX

Indices d'acétyle

Nature de l'huile	Huile de chènevis		Huile de coton		Huile de ricin	
	Benedikt	Henriques	Benedikt	Henriques	Benedikt	Henriques
Indices d'acétyle obtenus au <i>Material- prüfungsamt</i>	47	24	34	16	154	129
	33	21	31	18	155	122
	53	16	29	15	155	(93)
	34	17	26	14	154	
	47		37	14	156	
			37		154	
Indices trouvés par	Benedikt	7,5		17		153
	Henriques	—		—		133

q. Détermination pondérale des oxyacides. — La teneur d'une huile en oxyacides peut aussi être obtenue approximativement, d'après FARRON ¹, en déterminant les acides insolubles dans l'éther de pétrole. Tous les oxyacides ne sont pas insolubles dans l'éther de pétrole. Le procédé est utilisé notamment pour comparer le degré d'oxydation des huiles de lin cuites, ainsi que pour les dégras (voy. p. 508) ; il est appliqué de la manière suivante :

On saponifie de 3 à 5 grammes de corps gras avec la soude alcoolique, après avoir chassé l'alcool, on reprend par l'eau, on dissout dans 50-70 centimètres cubes d'eau chaude et on traite par l'acide chlorhydrique étendu dans un entonnoir à séparation. Après refroidissement, on agite avec 100 centimètres cubes d'éther de pétrole. Au bout d'une heure de repos, la couche d'éther est limpide, les oxyacides restent sur la paroi de l'entonnoir et se séparent facilement de l'éther et de l'eau. On lave à l'éther de pétrole, on dissout ensuite dans l'alcool chaud, on évapore, on sèche à 100-105° et on pèse.

XI. Résumé de la marche de l'examen des huiles grasses exemptes d'huiles minérales

Pour toutes les huiles, on détermine d'abord l'indice d'iode et l'indice de saponification. Si on obtient des différences dépassant 1,0,

pour l'indice d'iode, ou dépassant 2, pour l'indice de saponification, on fait un troisième essai, qui devient décisif. La valeur trouvée pour l'indice d'iode et pour l'indice de saponification permet déjà de classer l'huile dans l'un des groupes des tableaux XL à XLV. Le tableau XLV, α , qui indique le mode de recherche des huiles étrangères dans l'huile d'olive, au moyen de l'indice d'iode, ne peut servir toutefois pour caractériser une addition d'huile d'arachide ; cette huile, en effet, comme l'indique le tableau XL, a un indice d'iode très voisin de celui de l'huile d'olive ; des additions supérieures à 40, p. 100 peuvent être reconnues avec une certitude suffisante par la recherche des acides arachidique et lignocérique bouillant à une haute température. Un indice d'iode dépassant les limites habituelles de cette valeur pour l'huile d'olive, l'huile de pieds et l'huile de colza, et qui n'est pas voisin de l'indice d'iode des huiles siccatives, fait supposer une falsification sans cependant la caractériser d'une façon plus précise. On n'y arrivera qu'en déterminant d'autres propriétés ; par exemple, un indice d'iode supérieur à 85, avec un indice de saponification moindre de 188, indiquent la présence d'huile de colza. L'indice de saponification caractérise principalement l'huile de colza et les huiles de crucifères par rapport aux autres huiles, si l'on fait exception pour l'huile de ricin, dont l'addition est rare dans les huiles de graissage végétales et, pour les huiles de poissons et les cires dites liquides.

Si, après obtention d'un indice de saponification peu élevé, s'il reste un doute sur la nature des corps gras étrangers, on épuise par l'éther de pétrole la solution de savon (les cires liquides contiennent une importante quantité d'alcools supérieurs d'aspect vaselineux), l'odeur indique les huiles de poissons ; la solubilité dans l'alcool à 90° et dans l'éther de pétrole, et la viscosité caractérisent l'huile de ricin. En théorie, on peut préparer des mélanges, dont l'analyse serait douteuse. Si, par exemple, on a trouvé pour une huile d'olive un indice de saponification normal, c'est-à-dire supérieur à 188, et un indice d'iode supérieur à 80, on fera les essais de BAUDOIN et de HALPHEN, pour mettre l'huile de coton ou l'huile de sésame en évidence. Si les résultats sont douteux, on examine encore la solubilité du savon potassique dans l'alcool, d'après les indications du tableau XL, à 18° ; si au bout d'un quart d'heure, en agitant avec une

(Voy. la suite p. 424.)

r. Généralités sur les propriétés

TABLEAU

Huiles et graisses végétales

NB. Les valeurs exceptionnelles sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Viscosité à 20° d'après Engler	Coefficient de réfraction à 20°	Poids spécifique à 15°	Point de solidification degrés C	Indice de saponification	Indice d'iode		Indice de Reichert-Meißl
						de l'huile	des acides gras	
Huile d'olive <i>Olivenöl</i> ou <i>Baumöl</i> (Bari, Provence, <i>Galipoliöl</i> , etc.) <i>Olive Oil</i>	11-13	1,467- 1,471	0,9140- 0,9190 pour les qualités inférieures 0,9200- 0,9250 ¹	Certaines encore liquides à — 5 et solides — 9 d'autres solides à 0°	189-196 (185) en général vers 190	79-85 (88,7)	80-88 (90)	0,3 (0,6)
Huile de noyau d'olives <i>Olivenkernöl</i> <i>Olive Kernel Oil</i>	—	25° 1,4682- 1,4688	0,9190	—	188,5	87-88	—	—
Huile d'archide <i>Erdnussöl</i> <i>Arachis Oil</i> ³	10-12	1,4642	0,9163- 0,9200	Le plus souvent solides à 0°	189-197	86-105	96-103	0,4
Huile de ricin <i>Ricinusöl</i> <i>Castor Oil</i>	139-140	15° 1,4795- 1,4803	0,9613- 0,9736	— 10 à — 18	176-183 (186,6)	82-85	87-88	1,1
Huile de raisins <i>Traubenkernöl</i> <i>Grape seed Oil</i>	—	—	0,9202- 0,9561	— 11 à — 17	178-179	94-96	99	0,46
Huile de Pignon d'Inde <i>Kurkasöl</i> <i>Curcas Oil</i>	—	25° 1,4681 1,4870	0,9192- 0,9210	— 8	193,2 à 200,4	98,3 à 110	105	0,55

¹ BENEDIKT-ULZEN, 1903, 686. HAGEN, *Kommentar zum Arzneibuch*, 1892, II, 360.² *The analyst*, 1896, 328. Les auteurs séparent l'acide stéarique à 0°, au moyen d'une solution alcoolique d'acide teur sur les acides de l'huile d'olive, n'est pas sans objections (p. 326)³ L'huile de noix du Para (*Bertholletia excelsa*) se comporte d'une manière analogue, poids spécifique 0.918, point fusion des acides gras 28-30°.⁴ D'après HENNER et MITCHELL 7 0/0 d'acide stéarique ; d'après HAZURA (*Wiener Monatshefte* X, 212) les acides non-⁵ *Com tes rendus* LXXIII, 1330. Voyez en outre TORRELLI et RUGGERI, *Chem-Zitg.*, 1898, 6 0. ARCHBUTT, *Journ.*

des huiles grasses

XL

non siccatives

Indies d'acétyle	Indies de Helmer	Point de fusion des acides gras en degr. centigr.	Point de solidification des acides gras en degr. centigr.	Men. dont se comporte la solution de savon préparée d'après la p. 374	Éléments principaux de l'huile	Réactions et autres propriétés particulières
4,7	94-96	22-28,5 19-23 (huile de Californie)	17-24,0	A 18 — 20° généralement claire; les huiles avec un peu d'acide arachidique laissent déposer un précipité floconneux au bout de 15 à 30 m. de repos	Glycérides mixtes contenant de l'oléine, peu de linoléine et beaucoup d'acide palmitique. D'après HEHNER et MITCHELL pas d'acide stéarique ²	Petite quantité d'acide arachidique. Insaponifiable, jusqu'à 1,4 p. 100. Réaction de l'élaïdine : blanc jaunâtre et dur
22,5	—	—	—	—	Oléine, peu de palmitine et de stéarine pas d'acide arachidique (?)	Plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable que l'huile d'olive, probablement à cause de la plus grande teneur en acides gras
3,4	95,9	27,7-33	22-29,5	Masse solidifiée gélatineuse à 18-20°	Oléine, palmitine, stéarine + arachine correspondant à 5 p. 100 d'acide arachidique. Point de fusion 75°	Caractérisation d'après RENARD ³ , par séparation de l'acide arachidique brut (mélange des acides arachidique et lignocérique)
150	—	13	3	Clair à 0° 10 % d'huile de colza, d'huile d'arachides ou de coton, donnent un dépôt floconneux	Glycérides de l'acide ricinoléique (oxyacide) et ses isomères, ainsi qu'un peu de stéarine	Miscible avec l'alcool à 95° en quantité quelconque, insoluble dans l'éther de pétrole, presque insoluble dans l'éther sulfurique. 0,3 à 0,37 d'insaponifiable
144,5 (?)	92	23-25	18-20	—	Oxyacides en grandes quantités, d'après FRIZ acide érucique	Couleur de l'huile variant du jaune d'or au verdâtre
17,6 à 34,7	95,5	24-26	28,6	—	Palmitine 80 p. 100, stéarine 20 p. 100, (O KLEIN). Jusqu'à 0,6 p. 100 d'insaponifiable	Odeur désagréable

stéarique saturée à 0°, dans laquelle l'acide stéarique est insoluble (p. 337). Ce résultat, d'après les recherches de l'auteur de solidification 0°, indice de saponification 193,4, indice d'iode 106,2, indice d'iode des acides gras 106,0, point de saturés contiendraient aussi de l'acide hypogéique, C₁₈H₃₀O₂.
Soc. Chem. Ind., 1898, 1124.

TABLEAU

Graisses et huiles végétales

NB. Les valeurs exceptionnelles sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Consistance à la température ordinaire	Coefficient de réfraction	Poids spécifique à 15°	Point de solidification	Indice de saponification	Indice d'iode		Indice de Reichert-Meissl
						de l'huile	des acides gras	
Huile d'amandes <i>Mandelöl</i> <i>Almond Oil</i> ¹	—	15,5° 1,4728	0,9170- 0,9200	— 10 à — 21,5	190-196 (183) générale- ment voisin de 191	93-102	93-93	—
Beurre de coco <i>Kokosnussöl</i> <i>Cocoa Nut Oil</i>	Solide	60° 1,441	0,9250- 0,9383	Solide à 14-23,1 fond à 20,3-28	246-268	8,6-9,4	8,3-10 acides gras liquide 54	5,6-7,4 (8,4)
Huile de palme <i>Palmöl</i> <i>Palm Oil</i>	idem	60° 1,451	0,9210- 0,948	Fond, suivant l'ancienneté et l'origine entre 27 et 42,5	196-205	53-56	53,3 acides gras liquides 95-99	0,5
Huile de palmiste <i>Palmkernöl</i> <i>Palm Nut Oil</i>	idem	60° 1,4431	0,941- 0,952	Fond entre 23 et 28	242-250	10-18	12,1	5-6

(1) Les huiles de noyaux d'abricots et de pêches présentent des constantes analogues.

(2) Réactif de Brenzler (volumes égaux d'acide nitrique fumant, d'acide sulfurique concentré et d'eau) 1 partie + ou de pêches une coloration variant du rose fleurs de pêche à l'orangé ; des colorations analogues se produisent avec

XLI (suite)

non siccatives

Indice d'acétyle	Indice de Hehner	Point de fusion des acides gras en degr. centigr.	Point de solidification des acides gras en degr. centigr.	Eléments principaux de l'huile	Réactions et autres propriétés particulières
5,8	96	12-14	9,5 10,1 (amandes douces) 11,3-11,8 (amandes amères)	Riche en oléine, d'après HEHNER et MITCHELL ainsi que GUSSEROW, absence de stéarine	Avec l'acide nitrique à 1,4 de dens., coloration jaunâtre, tandis que les huiles de noyaux d'abricots et de pêches donnent une coloration orange ²
0,9 — 12,3	82,4-90,5	24-27	15,7-20,4 Titre 21,2-25,2	Comme l'huile de palmiste grande quantité de myristine et de laurine ; faibles quantités de palmitine, d'oléine, de caprine, capryline et caproïne	Facilement soluble dans l'alcool : 1 volume d'huile se dissout dans 2 volumes d'alcool à 90°
1,8	94,2-97,0	47,8-50	35,8-45,6	Palmitine, oléine, très peu d'acide linolique, 1 p. 100 d'acide stéarique et d'acides à poids moléculaires élevés	Couleur entre le jaune orange et le rouge sombre, teneur élevée en acides gras libres jusqu'à 100 p. 100
19-4,8	87,6-91,1	25-28,5	20 25,5	26,6 p. 100 d'oléine, 33 p. 100 de stéarine, palmitine et myristine, 44,4 p. 100 de laurine, caprine, capryline et caproïne	Couleur blanche, odeur et saveur agréables (de noix)

² 5 parties d'huile, donnent avec l'huile d'amandes une coloration blanc jaunâtre, et avec l'huile de noyaux d'abricots l'éther phloroglucique et l'acide nitrique à 1,42; voy. CHWOLIK, *Pharm. Ztg.*, 1903, 109.

TABLEAU

Graisses et huiles végétales

NB. Les valeurs rares sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Consistance à la température ordinaire	Coefficient de réfraction	Poids spécifique à 15°	Point de solidification	Indice de saponification	Indice d'iode		Indice de Reichert-Meißl
						de l'huile	des acides gras	
Suif végétal de la Chine des graines du <i>Stillingia sebifera</i> <i>Chin. Talg</i> <i>Vegetable Tallow</i>	idem	Au butyro-réfractomètre de Zeiss à 50° 38	0,9182- 0,9217	Echantillons du commerce 24-29 échantillons extraits par les dissolvants 34	199-200 179 ?	32-38 19 ?	34-40 54,8	0,7
Beurre de cacao <i>Kakaobutter</i>	idem	60° 1,4220	0,9450 0,9760	23-26 fond entre 30-33	192-202	30-37 graisse de Bahia 38-41,7	32,6- 39,1	0,3-1,6
Graisse Dika des graines de <i>Irvingia gabonensis</i> <i>Dika fett</i> <i>Dika Oil</i>	idem	—	0,820 Schädler	34,8 fond 29-31	173 (?)	30,9- 31,3	—	—
Beurre de muscade <i>Muskatbutter</i> <i>Mace-Butter</i>	id.	40° 1,4704	0,945- 0,966	41-42 fond entre 38,5-51	153,5 à 161 (191,4)	40,1-59	—	1,0-4,2
Beurre de Laurier <i>Lorbeerfett</i> <i>Laurel Oil</i>	Butyreux	—	0,9322	24-25 fond 32-36	197-198	68 80	81,6- 82,0	1,6

1 *Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 3, 233.

XLI (suite)

non siccatives

Indice d'acétylo	Indice de Hehner	Point de fusion des acides gras en degr. centigr.	Point de solidification des acides gras en degr. centigr.	Eléments principaux de l'huile	Réactions et autres propriétés particulières
—	93,45	Echantillons du commerce 47-57 42-52 extraits par les dissolvants 39-40 34-35		Palmitine et oléine, 40,3 p. 100 stéarine d'après HEHNER et MITCHELL	Point de fusion de la matière, échantillons du commerce 44-46 extraite par les dissolvants 37-38
—	94,6	48-52	45-47	Acides palmitique et stéarique, acide oléique, acide arachidique, glycérides mixtes	Essai de Björklund ¹
—	—	—	—	D'après OUDEMANN laurine et myristine	Se comporte comme le beurre de cacao à l'essai de Björklund
—	—	42,5	40,0	Trimyristine 10 p. 100 d'huile éthérée	Couleur jaunâtre
—	—	—	14,3-15,1	Trilaurine, oléine	Couleur brune, odeur et saveur caractéristiques

TABLEAU

Huiles végétales

N. B. — Les valeurs rares sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Viscosité à 20° (Engler)	Coefficient de réfraction	Poids spé- cifique à 15°	Point de solidification en degrés cent.	Indice de saponifica- tion	Indice d'iode		Indice de Reichert- Meissl
						de l'huile	des acides gras	
Huile de pépins de citrouille <i>Kürbiskernöl</i> <i>Pumkin Seed Oil</i>	—	Bulyro réfract. Zeiss à 25°, 70-72,5 (Poda)	0,9197 à 0,9250	— 15	188-195	121 Hübl	—	—
Huile de faïnes <i>Bucheckernöl</i> <i>Beech Nut Oil</i>	—	Oléocréfr. Zeiss. 16,5 à 18	0,9205 à 0,9225	— 17	191-196	104 à 120	114	—
Huile de colza <i>Rüböl</i> <i>Rape Oil</i> (<i>Colza Oil</i>)	11-15 souvent vers 13	1,472-1,476	0,9132 à 0,9175	A 0- analogum- au suif, il est nécessaire de refroidir 5 à 10 h. en agitant	171-179 (180) souvent vers 175	97-105 (108)	96-106 acides gras liquides 121 à 126 ¹	0,25 à 0,4
Huile de moutarde noire <i>Schwarzsenf- saatöl</i> <i>Black mustard Oil</i>	—	15,5 1,4672	0,9160 à 0,9200	— 5	174-175	96-107	110	—
Huile de moutarde blanche <i>Weissenfsaatöl</i> <i>White mustard Oil</i>	—	15,5 1,4750	0,9125 à 0,9160	— 8 à — 16 SCHADLER	170-171	92-98	95-96	—

¹ Voy. plus haut 2. — 2 Dans la stéarine de coton (exprimée de l'huile), on trouverait 3,3 p. 100 d'acide

XLII

demi-siccatives

Judice d'acétyle	Indice de Hehner	Point de fusion des acides gras en deg. cent.	Point de solidification des acides gras en deg. cent.	Aspect de la solution de savons préparés d'après la p. 370	Éléments principaux de l'huile	Réactions et autres propriétés particulières
—	96,2	26,5 à 29,8	24,5 SCHALDER	—	Encore peu étudiée.	Couleur du vert au rouge, suivant le degré de la pression.
—	95,2	23-24	17	—	Encore peu étudiée.	Couleur jaune clair.
6,3	95	16-21	Titre 11,7-13,6	Masse solide rayonnée du blanc au blanc jaunâtre	Glycérides des acide céruicique et rapique, acide stéarique. 0,4 à 1,43 p. 100 d'acide arachidique.	L'huile brute a une odeur particulière, donne une coloration verte avec l'acide sulfurique à 1,53.
—	95	16-17	15-17	—	Sa composition ressemble à celle de l'huile de colza; d'après ARCHBUTT 1,18 p. 100 d'acides arachidique et lignocérique.	L'huile brute contient souvent du soufre.
—	96,7	15-16	17	—	Propriétés voisines de celles de la moutarde noire.	Pas de soufre dans l'huile pressée à froid.

stéarique, d'après HEMMEN et MITCHELL.

TABLEAU

Huiles végétales

N. B. — Les valeurs rares sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Viscosité à 20 degrés (Engler)	Coefficient de réfraction	Poids spécifique à 15°	Point de solidification en degrés cent.	Indices de saponification	Indices d'iode		Indices de Reichert Meissl
						de l'huile	des acides gras	
Huile de coton <i>Baumwollsaatöl</i> <i>Cotton Seed Oil</i>	9-10	1,474-1,475	0,9220 à 0,9300	Le plus souvent à 0	191-198 habituellement vers 195	102 à 111 (117)	111-116 acides gras liquides 147-148	0,4
Huile de kapok <i>Kapoköl</i> ¹ <i>Kapok Oil</i>	—	Oléoréfract. Zeiss, 51,3	0,9164 à 0,9237	29,6 (?)	191-197 (205)	118 à 119	108 (122,5 ?)	3,3
Huile de sésame <i>Sesamöl</i> <i>Sesame Oil</i>	10-10,5	1,475-1,476	0,9220 à 0,9237 (0,9210)	Entre — 3 et — 5	188-195	103 à 112 (117)	109-112	1,2
Huile de maïs <i>Maisöl</i> <i>Maize Oil</i>	—	15,5. 1,4768	0,9215 à 0,9239 (0,9262)	— 10 bis — 20	188-193	119 à 123 (117)	125 acides gras liquides 141 à 144 ²	0,33 à 2,5 ³
Huile de cameline <i>Leindotteröl</i> (<i>Dtsch. Sesamöl</i>) <i>Camelina Oil</i>	—	Oléoréfract. Zeiss, 32	0,9228 à 0,9270 (0,9329)	— 18	188	133 à 135	137	—

¹ HENRIQUES, *Chem. Ztg.*, 1891; PHILIPPE, *Monit. Scientif.*, 1902, 728. — ² WALLENSTEIN et FINK, *Chem. Ztg.*, jusqu'à 9,9, d'après WINFIELD.

XLII

demi-siccatives (suite)

Indices d'acétyle	Indices de Heuner	Point de fusion des acides gras en deg. cent.	Point de solidification des acides gras en deg. cent.	Aspect de la solution du savon préparé d'après la p. 373	Éléments principaux de l'huile	Réactions et autres propriétés particulières
16,6	95,9-96,2	34-38,5	Titre 32,2-37,6	Dépôt floconneux abondant	Linoléine, oléine, stéarine ³ , palmitine.	Réactions de BECHT, de MILLIAN et de HALPHEN. Présence d'une huile insaponifiable, jaune d'or(1,64p.100).L'huile brute varie du rouge rubis au noir brun.
—	95	29 (36)	23-24	—	Idem	Couleur verdâtre, donne la réaction d'HALPHEN.
11,5	95,6-95,9	21-31,5	21-24 Titre 21-23,8	Dépôt floconneux abondant	Idem	Réaction de BAUDOUIN.
7,8 à 8,75	88,2-95,7	18-20	14-16	—	4,5-7,5 p.100 d'acides gras solides (d'après HOPKINS et autres); pas de stéarine (d'après HEHNER et MITCHELL). 1,85-1,55 d'insaponifiable.	Huile de première pression jaune pâle à jaune d'or, H. de seconde pression brun rouge, la seconde est souvent plus riche en acides gras libres.
—	—	18-20	13-14	—	Acide érucique.	Couleur jaune d'or. Cette huile exprimée à froid est exempte de soufre, comme toutes les huiles de crucifères obtenues à froid.

1894, 1191. — ³ Indice de REICHERT-MEISSL élevé (4,2-4,4) pour les huiles obtenues par fermentation, atteignant

TABLEAU

Huiles végétales

NB. Les valeurs exceptionnelles sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Viscosité à 20° d'après Engler	Coefficient de réfraction	Poids spéci- fique à 15°	Point de solidification en degrés centig.	Indice de saponifi- cation	Indice d'iode	
						de l'huile	des acides gras
Huile d'œillette <i>Mohnöl</i> <i>Poppy seed Oil</i>	8,0-8,1	15° 1,478	0,9240 à 0,9270	Le plus souvent encore liquide à - 15 solide à - 18	190-198	134-143 (157,5)	139 acides gras liquides 150
Huile de soleil <i>Sonnenblu- menöl</i> <i>Sunflower Oil</i>	8,2	60° 1,4611	0,9240 à 0,9260 (0,9325)	Encore liquide à - 12 partiellement solidifié à - 17	188-194	122-135	133 134 (124)
Huile de noix <i>Nussöl</i> <i>Walnut Oil</i>	—	22° 1,4804	0,9250 à 0,9265	A - 15 liquide A - 27,5 solide	189-197	143-148 (152)	151 acides gras liquides 67
Huile de chénevis <i>Hanföl</i> <i>Hemp seed Oil</i>	8,3	Oléoréfrac- tomètre Zeiss à 22° 34 37	0,9250 à 0,9280 (0,9310)	A - 15 liquide A - 27,5 solide	190-194	157-166	122-125,2
Huile de lin <i>Leinöl</i> <i>Linseed Oil</i>	6,8-7,4	15° 1,484	0,9305 à 0,9352 (0,9370)	A - 15 liquide A - 27,5 solide	190-195 (187,6) (200-221)	171-190 le plus souvent vers 182 ¹	179 182
Huile de bois <i>Holzöl</i> ² <i>Tungöl</i> <i>Wood Oil</i>	39	1,503	0,9413 à 0,9440 (0,9360)	L'huile fraîche se solidifie à + 2 - + 3, l'huile vieille est épaisse à - 18 solide à - 21	190 196 155,6 (?) 211 (?) des acides gras 188,8	159-163 171 (?)	159,4

¹ L'huile de lin de la Baltique, très estimée pour la fabrication du vernis et du linoléum, a l'indice d'iode le plus
² DAVID et HOLMES, *Pharm. Journ.*, 1885, 634, 635. — CLOEZ, *Bull. Soc. Chim.*, 26, 286. — G. DE NIERT
³ BACH, *Ztschr. f. öffentl. Chem.*, 1898, 168. De plus, H. THOMAS et G. FASLER, *Chem. Ztg*, 1904, XXVIII, n° 72.

XLIII

siccatives

Indice d'acétyle	Point de fusion des acides gras en degrés cent.	Point de solidification des acides gras en degrés cent.	Principaux éléments de l'huile	Réactions et autres propriétés
13,1	20,2-21	15,4 16,5	Stéarine et palmitine. Les acides gras liquides sont formés de 65 p. 100 d'acide linoléique, 30 p. 100 d'acide oléique et 5 p. 100 d'acide linoléique et isolinéoléique.	Très employée pour la préparation des couleurs à l'huile en tubes.
—	22-23 (17)	17-18	Les acides gras liquides consistent principalement en acide linoléique et peu d'acide oléique.	0,3-0,7 p. 100 d'insaponifiable
4,6	16-20	16	Glycérides des acides myristiques et laurique. Acides liquides formés principalement d'acide linoléique avec un peu d'acides oléique, linoléique et isolinéoléique.	Très estimée des peintres pour les couleurs à l'huile, car elle donne un bon vernis en séchant, tandis que l'huile de lin a de la tendance à se fendiller sur les toiles.
7,5-20	17-19	15,6-16,6	Stéarine et palmitine. Glycérides de l'acide linoléique et de faibles quantités d'acides oléique, linoléique et isolinéoléique.	5 parties d'huile (non raffinée) agitées avec 1 partie de réactif de BREIBERS, coloration verte, puis noire.
8,5	17-21	19-20,6	10 à 15 p. 100 de glycérides solides (palmitine, stéarine, myristine). 85-90 p. 100 de glycérides, d'acides gras liquides (environ 5 p. 100 d'acide oléique, 15 p. 100 d'acide linoléique, 15 p. 100 d'acide linoléique et 65 p. 100 d'acide isolinéoléique).	La proportion d'insaponifiable est de 0,42 p. 100 pour l'huile obtenue à froid; 0,32-0,32 p. 100 pour l'huile obtenue à chaud; 0,61 à 0,92 p. 100 pour l'huile d'extraction; 0,43 à 0,74 p. 100 pour l'huile cuite; 0,95 à 1,71 p. 100 pour le vernis préparé à froid ³ .
—	43,8	31,2	Serait formé d'oléine et de 75 p. 100 d'oléomargarine (glycéride de l'acide $C_{17}H_{33}O_2$). Sous l'influence de la lumière, l'acide oléomargarique (p. de fus. 48°), se transforme en acide éléostéarique (KRONSTEIN).	Réactions MILIAN et de BECHI positives. La solution dans le sulfure de carbone, évaporée, laisse une masse cristalline qui fond à 34°. Devient gélatineuse par l'ébullition. Odeur!

élevé, dépassant 180; l'huile indienne, moins estimée et moins siccativ, a un indice d'iode plus faible (170 à 180).
et G. SBERLATI, *Società Ligustica di Scienze Naturali e Geografiche*. vol. VII, fasc. III, 1896. — *Analyst*, 1898, 113.

TABLEAU

Graisses et huiles

N. B. — Les valeurs rares sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Consistance à la température de l'appareil	Coefficient de réfraction	Poids spécifique à 15°	Point de solidification en degr. centigr.	Indice de saponification	Indice d'iode	
						de l'huile	des acides gras
Huile de pieds de bœuf et suifs d'os <i>Klauenfette und Knochenöle</i> <i>Neat's Foot Oil</i> <i>Bone Fat</i>	Huiles riches en stéarine, demi-solides Viscosité à 20° = 12,0	Vers 18° 1,4672 à 1,4707	0,914- 0,916	Suivant la préparation ou la teneur en stéarine au-dessus ou au-dessous de 0	191- 203	Oscille entre 44 et 75 (82) suivant la teneur en stéarine	Graisses d'os brute 44-75
Graisse de cheval <i>Pferdefett</i> ¹ <i>Horse Fat</i>	Abondants dépôts de stéarine ou entièrement solide	Butyroréfractom. de ZEISS à 40° 53,7	0,9189- 9320	Très variable, d'après AMTHOR et ZINK entre 20 et 30 point de fusion 33-33	195- 197	71-86	74-87
Suif de bœuf <i>Rindstalg</i> <i>Beef Tallow</i>	Solide	60° 1,4510	0,943- 0,952 100° 0,860- 0,861	Point de fusion 42,5-46	193- 200	35-44 Suif d'Australie 45	41,3 Acides gras liquides 92
Suif de mouton <i>Hammeltalg</i> <i>Mutton Tallow</i>	id.	60° 1,4510	0,937- 0,940 100° 0,858- 0,860	Point de fusion 46,5-51 de solidification 33,2-41,0	192- 195	33-46	34,8 Acides gras liquides 92,7

(1) AMTHOR et ZINK, *Frischling, Zeitschr. f. angew. Chem.* 1896, 352. — NUSSEBERGER, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*,
(2) La graisse de la poitrine et des cuisses ne contient pas d'acide stéarique.

XLIV

de mammifères terrestres

Indie :			Point de fusion des acides gras en degr. centigr.	Point de solidification des acides gras en degr. centigr.	Éléments principaux	Autres propriétés et réactions
de Reichert- Meissl	d'acétyle	de Hehner				
0 (DUVK)	11,3	—	Variable suivant l'origine ou la teneur en stéarine h. amér. 29,8 à 30,8	Variable suivant la teneur en stéarine 26,1 à 26,5	Oléine, stéarine. Acides oléique et stéarique libres.	Odeur souvent caracté- ristique.
1,6-2,1 (KAL- MANN) 0,4-0,8 (AM- THOR et ZINK)	1,8-2,4 (6-14)	96-97,8	36-42	<i>Titerest</i> 30-38,6 33,6 33,7	Oléine, stéarine. Acides oléique et stéarique libres.	Coloré en jaune
0,25- 0,5	,7-8,6	95,5	43-47	<i>Titerest</i> 37,9-46,3	Palmitine, stéarine et oléine, glycérides mixtes comme palmi- todistéarine, d'après HENNER et MITCHELL 50,6 p. 100 d'acide sté- arique.	Par expression (égale- ment du suif de mou- ton) on obtient de l'oléomargarine. Pre- mier jus, suif de jeu- nes bœufs. Emploi dans la fabrication de la margarine.
—	—	95,5	46-54	<i>Titerest</i> des acides gras 43-46	Oléine, stéarine, palmi- tine, glycérides mix- tes, par ex. palmito- distéarine ; d'après HENNER et MITCHELL 16,4-27,7 p. 100 d'acide stéarique ² .	Rancit plus facilement que le suif de bœuf.

1897, 269. Les données des tableaux sont valables pour la graisse du dos, du cœur et des reins.

TABLEAU

Graisses et huiles

N. B. — Les valeurs rares sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Consistance à la température de l'appareil	Coefficient de réfraction	Poids spécifique à 15°	Point de solidification en degr. centigr	Indice de saponification	Indice d'iode	
						de l'huile	des acides gras
Huile de suif <i>Talgöl</i> <i>Tallow Oil</i>	Liquide à demi-solide	—	100° 0,794	34,5-37,5	—	54,6-57	—
Saindoux <i>Schweineschmalz</i> <i>Lard</i>	Butyreux	Butyro refractom. de ZEISS, à 40° 49,0-51,2 (45)	0,931- 0,938 100° 0,8610- 0,8614	Solidification 27,1-29,9 en fins cristaux surface inégale fusion 33-48 souvent 36-40	195- 197	53-64 de pieds 77,3 de tête 85,0 americ. 60,4-68,4	64 acides gras liquides graisses europ. 93-96 américaine 103-105
Huile de lard <i>Schmalzöl</i> <i>Lard Oil</i>	Liquide à demi-solide	Butyro refractom. à beurre ZEISS 40° 41	0,915	10	191- 196	67-82 (88)	Acides gras liquides 94,0-95,8
Beurre de vache <i>Bu ttesfat</i> <i>Butter Fat</i> (3)	Butyreuse	D'après ZEISS-WOLLNY à 40° 41,6-44,2 (46) Margarine 58,6-66,4 Skal.-T.	0,936- 0,946 100° 0,865- 0,868	19-20 fond à 29,5-34,7	222- 232	26-38,9	28-31

(1) Le beurre de buffle de Macédoine ressemble au beurre de vache au point de vue de la composition

(2) 22,7-24,2 FARNSTEINER et KARSCH (comme exception). Addition de beurre de coco par détermination des acides détermination du poids moléculaire des acides gras volatils et non volatils. JUCKENACK et PASTERNAK (ibid., p. 193).

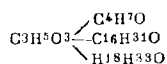
(3) J. BELL (*The Chemistry of Foods*, 41) admet l'existence, dans le beurre, d'un oleopalmitobutyrate

XLIV (suite)

de mammifères terrestres

Indice			Point de fusion des acides gras en degr. centig.	Point de solidification des acides gras en degr. centig.	Eléments principaux	Autres propriétés et réactions
de Reichert- Meissl	d'acétyle	de Hehner				
—	—	—	—	—	Acide oléique	Obtenue par expression du suif.
0,3-0,9	2,6	93-98	35-47	34-42	Palmitine, stéarine, 62 % (?) oléine, gly- cérides mixtes.	Se solidifie en masses finement cristallines, avec surface plissée. Se distingue du suif sous le microscope.
0	—	—	—	—	Acide oléique	Obtenue par expression du lard. Se comporte comme l'huile d'olive, dans la réaction de l'élaidine avec l'a- cide nitrique.
26-33 (2)	1,9-8,6	86-88	33-45	35,8-88	Butyriue, caproïne, ca- pnyline, laurine, pal- mitine, stéarine, etc. 3. Le beurre rance et particulièrement le beurre de crème sûre, contient, d'après AMMON du butyrate d'éthyle et d'autres esters volatils.	Les relations qui ser- vent à caractériser les corps gras du beurre peuvent ser- vir également pour ceux des fromages.

d'après JONISSEN (*Chem. Zeitg.*, 1898, 162). Densité, 0,866 à 100°. Refract. Zeiss 45. Indice REICHERT-MEISSL 29,6.
gras volatils insolubles, v. POLENSKE, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs u. Genussmittel*, 1901, 273; de plus, par



TABLEAU

Graisses et huiles

N. B. — Les valeurs rares sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Poids spécifique à 15°	Point de solidification en degrés cent.	Indice de saponification	Indice d'iode		
				de l'huile	des acides gras	
Huile de phoque <i>Robbentrane</i> <i>Seal Oil</i>	0,9249 à 0,9263	— 2 à — 3	189-196 (178-179)	127-152	Des acides gras isolés par BELL 307	
Huile de baleine <i>Walfishtran</i> <i>Whale Oil</i>	0,9170 à 0,9272	Le dépôt cristallin se forme dès + 10 d'après SCHADLER	De la Galle du Sud 188-193 Galle du Nord 188 224	110 128 136 de la Galle du Sud	130-132 acides gras liquides 145	
Huile de dauphin <i>Delphintran</i> <i>Dolphin Oil</i>	du corps entier du dauphin noir	0,9266 (0,9180)	Dépose des cristaux de + 5 à — 3	197,3-203,4	99,5-126,9	—
	de la graisse molle de la tête et de la mâchoire	—	—	290	32,8	—
Huile de marsonin <i>Meerschweintran</i> <i>Porpoise Oil</i>	du corps entier du dauphin	0,9258 à 0,9370	— 16 (SCHADLER)	216 248,8 (195)	119,4	—
	de la mâchoire et de la tête	0,9258	—	253-272	40-50	—
		—	—	144	77	—

1 STAMMACH. — *Zeitschr. f. ungew. Chem.*, 1889, 64.

XLV

d'animaux marins

Indice de Reichert	Indice de Hehner	Point de fusion des acides gras	Point de solidification des acides gras	Éléments principaux	Autres propriétés et réactions
0,07-0,22	92,8-95,5	22-23	15,5-15,9	Contient d'après 2 essais : 83 à 89 p. 100 d'acides gras liquides et 9,8 à 17 p. 100 d'acides gras solides Glycérides principalement. D'après LUBARSKY acides phytoléique et oléique.	Couleur variant du jaunâtre au brun foncé. L'huile de phoque donne une réfraction de 32-32,5, l'huile de foie de 43,5-45 dans le réfractomètre JEAN-AMAGAT, d'après DOUZARD.
0,7-2,4	93,5	14-27	22,9-23,9	Glycérides d'acides gras liquides. Les cristaux solides sont formés de palmitine et probablement d'un peu de spermaceti.	La couleur est le plus souvent brune; insaponifiable 0,7 à 1,4 p. 100, dans l'huile claire raffinée de 0,9 à 3,7 p. 100.
5,6	93,1	—	—	Glycérides d'acides gras liquides et solides et d'acide valérianique, quantités importantes de spermaceti.	Couleur jaune pâle, par repos dépose du palmitate de cétyle.
65,9	66,3	—	—	Idem, mais encore plus de triglycérider valérianique.	Couleur jaune paille.
11-23	—	—	—	Glycérider de l'acide oléique. Acide stéarique. Acide palmitique. Acide valérianique.	Couleur variant du jaune pâle au brun. Par l'alcool, on extrait une huile facilement soluble.
par filtration et expression					
48-66	68-72	—	—	Comme précédemment, mais teneur plus élevée en acide valérianique.	Facilement soluble dans l'alcool à + 70°.
ni clarifié	2,08	96,5	—		

TABLEAU

Graisses et huiles

N. B. — Les valeurs rares sont entre parenthèses.

Nature de l'huile	Poids spécifique à 15°	Point de solidification en degrés cent.	Indice de saponification	Indice d'iode	
				de l'huile	des acides gras
Huile de menhaden <i>Menhadentran — Menhaden Oil</i>	0,9311	— 4 (JESAN)	189-192	148-160	—
Huile de sardine <i>Sardinenöl — Sardine Oil</i>	0,9330	—	—	193	—
	0,916 à 0,934	—	189-192	100-164	—
Huile de foie de morue <i>Dorschlebertran — Cod Liver Oil</i>	0,9220 à 0,9440	Très variable suivant l'origine, tantôt solide à 0°, tantôt encore liquide à — 10°	171-193	135-168 (181)	164,9-170 (130)

1 FANNING n'a pas rencontré d'acide jécorigue dans l'huile japonaise, par contre il a trouvé l'acide asellique comme aussi WISSA, *Der Gerber*, 1893, 137).

2 FANNING (*Chem. Ztg.*, 1893) admet la présence d'acide asellique $C^7H^{12}O_3$ dans les acides liquides, l'indice d'iode

3 L'huile de poisson japonaise donne à la zone de contact une coloration bleu foncé, brune après agitation, jaune

XLV (suite)

d'animaux marins

Indice de Reichert	Indice de Hehner	Point de fusion des acides gras en deg. centig.	Point de Solidification des acides gras en deg. centig.	Éléments principaux	Autres propriétés et réactions
1,2	—	—	—	Principalement glycérides d'acides gras liquides.	Couleur brune, absorbe facilement l'oxygène. Insaponifiable 0,6 à 1,6 p. 100.
ordinaire	94,5	—	—	Triglycérides solides d'après FAHNON, principalement palmitine, peu de stéarine, acide liquide (acide jécorigue) ¹ , 85,7 p. 100 de trijécorigine, 14,3 p. 100 de tripalmitine.	Provient du Japon. Insaponifiable jusqu'à 0,6 p. 100, habituellement 0,5 à 1,4 p. 100.
préparée spécialement	95,5-97	—	27,6 à 28,2		
—	95,3-96,5	Des acides gras solides 21-25	13,3 à 24,3	Mélange compliqué. de 87-92,7 p. 100 d'acides liquides et 5,3 à 12,8 p. 100 d'acides gras solides Faible proportion de palmitine, de stéarine, acides liquides pas suffisamment étudiés ² . D'après HEYERDARL 20 p. 100 d'acide jécorigue et 20 p. 100 d'acide thérapeutique. BULL (Chem. Ztg, 1899, 996) propose de séparer par fractionnement les acides volatils des sels alcalins.	Blonde ou brune 0,02-0,03 p. 100 d'iode et 0,3-1,3 p. 100 cholestérine. En tout jusqu'à 2 p. 100 d'insaponifiable (habituellement moins de 1,5 p. 100). Acides libres 3,8-28 p. 100. Avec AzO ³ H à 1,5 de densité, zone de contact rouge, après agitation coloration rose passant au jaune citron ³ .

acide liquide non saturé. La question de la composition de cette huile, d'après LEWZOWITZ, reste à résoudre (voy. des acides liquides s'élève à 175,5.
 après 2 ou 3 heures de repos, pour l'huile de phoque la couleur n'est pas tout d'abord modifiée, mais elle devient brune dans la suite.

baguette de verre, il ne s'est produit aucun dépôt, il n'y a vraisemblablement pas d'huile d'arachide (au-dessus de 15 p. 100). Un faible trouble sans précipité distinct peut aussi se produire dans l'huile d'olive pure. S'il se produit un précipité, on dosera l'acide arachidique par le procédé de RENARD ; si l'on trouve plus de 0,2 p. 100 d'acide arachidique, il faut soupçonner l'addition d'huile d'arachide.

Pour les autres huiles, comme l'huile de pieds, l'huile de colza, etc., on procède comme pour l'huile d'olive, en déterminant d'abord les acides libres, l'indice d'iode et l'indice de saponification, etc. Pour déterminer sûrement les huiles végétales dans les huiles animales on fait l'essai de BÖMER par l'acétate de phytostérine (p. 382).

Pour les huiles très riches en acidité, il convient de ne déterminer les indices d'iode et de saponification que sur les acides gras. On peut également produire les réactions de BAUDOUIN et d'HALPHEN. Un indice de saponification trop bas dans le cas d'huile d'olive, d'huile de pieds ou d'os, accompagné d'une densité $< 0,910$, fait supposer la présence de cires liquides, que l'on caractérisera, ainsi qu'il est dit plus haut par les alcools supérieurs insaponifiables. Un indice d'iode trop faible, pour les huiles d'olive, de colza, de pieds, avec une densité trop élevée, fera supposer l'épaississement de l'huile. Dans ces cas, on déterminera la fluidité et la teneur en oxyacides. L'augmentation de ces derniers ne nécessite pas une diminution parallèle de l'indice d'iode, car pendant l'épaississement de l'huile, parallèlement à l'oxydation, il peut se produire une polymérisation.

XII. Exemples de falsifications

Le tableau XLVI contient les résultats d'examens d'huiles variées, avec l'indication de la falsification d'après la variation des constantes des huiles pures données dans les tableaux XL à XLV. Parmi les huiles de graissage non minérales, c'est surtout les huiles de pieds et d'os, d'un prix élevé, que l'on fraude, le cas est moins fréquent pour les huiles d'olive et plus rare encore pour l'huile de colza.

On les comparera avec les propriétés des huiles pures données dans les tableaux XL-XLV.

TABLEAU XLV a.

Influence des additions étrangères sur l'indice d'iode de l'huile d'olive

N. B — Les valeurs entre crochets donnent la limite susceptible d'être reconnue.

Nature de l'huile ajoutée	Indice d'iode de l'huile ajoutée	Quantité de l'huile ajoutée p. 100	Indice d'iode calculé du mélange pour huile d'olive ayant un indice d'iode de :		
			89	84	88
Huile de lin d'indice d'iode moyen	180	20	100,0	—	—
	180	10	90,0	—	—
	180	[8]	88,0	—	—
	180	6	86	89,8	—
	180	4	84	87,8	—
	180	1	81	—	88,7
Huile de lin d'indice d'iode plus faible	170	20	98,0	—	—
	170	10	89,0	—	—
	170	[9]	88,1	—	—
	170	6	85,4	89,2	—
	170	5	84,5	88,3	—
Huile d'œillette	140	20	92,0	—	—
	140	[15]	89,0	—	—
	140	13	87,8	—	—
	140	10	86,0	89,6	—
	140	8	84,8	88,5	—
Huile de coton d'indice d'iode élevé	115	30	90,5	—	—
	115	25	88,8	—	—
	115	24	83,4	—	—
	115	[23]	88,1	—	—
	115	20	87	90,2	—
	115	15	85,3	88,7	—
Huile de coton à faible indice d'iode	110	30	89,0	—	—
	110	28	88,4	—	—
	110	[27]	88,1	—	—
	110	20	86	89,2	—
	110	16	84,8	88,2	—
Huile de colza à indice d'iode élevé	108	30	88,4	—	—
	108	[29]	88,1	—	—
	108	25	85,2	88,2	—
Huile de colza à faible indice d'iode	100	50	90	—	—
	100	[40]	88	—	—
	100	30	—	88,8	—
	100	27	—	88	—

TABLEAU

Huiles saponifiables, reconnues

NB. Les chiffres qui ont servi à montrer la falsification sont en caractères gras.

	Numéro	Dénomination donnée par l'expéditeur	Viscosité à 20° Encler)	Point de solidification en degr. centigr.	Poids spécifique à 15°	Coefficient de réfraction à environ 18°	Acidité en acide oléique p. 100	Indice d'iode
Huiles animales	1	Huile d'os	—	— 5° faible trouble, liquide ; — 10° solidifiée en partie	0,9109	—	0,86	95
	2	Huile d'os	13,1	— 10° liquide avec faible trouble	0,9125	—	0,85	74,6
	3	Huile de pieds	7,7	—	0,8914	—	0,12	75
	4	Huile de baleine	—	0 trouble, liquide ; — 12 trouble coule difficilement	0,9484	De l'huile initiale 1,51 ; de l'huile extraite par l'alcool 1,532	—	78
	5	Huile de spermaceti	7,6	— 15 trouble, fluide	0,9281	—	1,41	55,2
	6	Huile de lard	—	—	0,9187	—	21,2	67,8
Huiles végétales	7	Huile de coton	—	— 3 faible trouble, liquide — 5 consistance butyreuse	0,9193	0,4732	0,29	106
	8	Huile de coton	—	— 9 faible trouble, liquide	0,9111	1,4720	1,72	94
	9	Huile de colza	10,8	—	—	—	1,72	120
	10	Huile de colza	—	—	0,9021	—	2,43	—
	11	Huile de colza	—	—	0,9152	—	0,94	103,1
	12	Huile de lin	—	—	0,9282	—	0,44	Acides gras 166.2

XLVI

falsifiées par l'analyse

Indices de saponification	Observations particulières	Conclusions
182	Avec la potasse alcoolique complètement saponifiable. La solubilité du savon de potasse dans l'alcool abs. indique la présence d'huile de colza.	Contient plus de la moitié d'huile de colza bien raffinée
190	Les alcools supérieurs séparés cristallisent dans la forme de la phytostérine; point de fusion 135°, des acétates 124°.	Addition d'huile végétale
158	Paraît saponifiable par la potasse alcoolique, l'addition d'eau ne donne pas de précipité. Absence d'huile minérale. La solution alcoolique de savon épuisée par l'éther de pétrole abandonne 11,4 p. 100 de matières molles facilement fusibles, facilement solubles dans l'anhydride acétique, dans l'alcool à 70 p. 100, dans l'acide sulfurique conc. et qui est par conséquent un mélange d'alcools supérieurs. Chauffée avec la chaux sodée, elle dégage de l'hydrogène, le point de fusion est de 20 22°. Son éther acétique a l'indice de saponification de 183. Pas d'huile essentielle entraînable par la vapeur d'eau.	Présence de quantités importantes de cires dites liquides, par ex. huile de spermaceti, contenant des alcools supérieurs en grande quantité
94	Incomplètement saponifiable par la potasse alcoolique. Coloration rouge sang par agitation avec l'acide sulfurique de densité 1,62. Par saponification avec la potasse alcoolique, coloration rouge. Présence de nitronaphtaline (par réduction) l'huile insaponifiable est très épaisse, se dissout à raison de 1 p. dans un mélange de 10 p. d'alcool à 95 p. 100 et 1 p. de chloroforme. Insaponifiable : 48 p. 100 environ, insoluble dans l'anhydride acétique.	Est composée d'huile de poisson et d'huile de résine
255	La saponification par la potasse alcool. paraît complète. Pas d'huile minérale. Indice de REICHERT-MEISSL 99,4. Alcools supérieurs 6,8 p. 100.	En majeure partie : huile de marsouin
189,9	Incomplètement saponifiable par la potasse alcool. Absence d'huiles de résine et d'huiles de goudron.	Propriétés de l'huile de lard avec environ 4 p. 100 d'huile minérale
193	Réaction de MILLIAN brun foncé. Réaction HAUCHECORNE brun rouge.	Huile de coton pauvre en stéarine
182	Réaction de l'huile de sésame négative, complètement saponifiable.	Importante quantité d'huile de colza
182	Réaction de l'huile de sésame et réaction de MILLIAN négatives, complètement saponifiables.	Importante quantité d'huile siccative
119	Incomplètement saponifiable, fluorescence bleue.	Environ 1/3 d'huile minérale
176	Réaction de l'huile de sésame négative. Réaction de BAUDOIN coloration rouge intense. Complètement saponifiable.	Huile de colza mélangée d'huile de coton
178,2	Insaponifiable, environ 4,5 p. 100; incomplètement soluble dans l'alcool chaud à 9 p. 100. Indice d'iode 22,4.	4 p. 100 d'huile minérale environ

TABLEAU XLVII
Conditions exigées pour les livraisons d'huiles de colza et d'huiles de lin ¹

Produits	Etats	Poids spécifique à 15° C. X 100	Résistance au froid	Acidité p. 100 SO ₃	Propriétés particulières
	Prusse 1903	—	—	Moins de 0,3	Bien reposée, pas d'acides minéraux, de dépôt visqueux et de matières étrangères, non siccative, ne doit pas déposer pendant le magasinage.
	Bavière 1900	913-915	A 0°, pas de dépôt même après un long temps (°)	Moins de 0,32	Huile pure, bien reposée, exemptée d'eau et de matières visqueuses, ne doit pas déposer pendant le magasinage, grand pouvoir lubrifiant; pas d'huiles ni de graisses étrangères qui attaquent le fer, la fonte ou les alliages.
Huile de colza (huile pour machines) . . .	Saxe 1903	—	—	Moins de 3 à l'appareil de Burszyn	Doit provenir uniquement de graines de colza, pas de mélange, débarrassée de résine, autant que possible, doit avoir déposé au moins 3 mois, non siccative, pas de dépôt, même après un long séjour en magasin.
	Wurtemberg 1904	—	—	—	Ne doit pas attaquer les parties lubrifiées, ne doit pas s'épaissir ni se résinifier.
	Bade 1904	—	—	—	Huile de colza épurée, mêmes exigences que pour le pétrole.
	Etats d'empire	—	—	—	Comme pour le pétrole.
	Prusse 1903	—	—	Moins de 0,3	Absence de dépôts, de résine et d'eau. Traces d'acides minéraux. Pas d'additions étrangères. Pas de dépôt au magasinage. La combustion doit se faire avec une flamme blanche, sans fumée ni odeur.
Huile de colza (huile à brûler)	Bavière 1900	—	—	Moins de 0,26	Le point d'inflammabilité ne doit pas être au-dessous de 120° (Pessky). La flamme doit être presque blanche, très éclairante, sans former de suite, ni de croule après 6 heures de combustion. Consommation par heure, au plus 7 gr. Intensité lumineuse après 10 heures, 1,5 bougie N. Jusqu'à 200° pas de produits distillés.

Huile de colza (huile à brûler).	Saxe 1903	—	—	Moins de 50 (appareil Bcastre)	Doit brûler avec une flamme claire, sans fumée, mêmes conditions que pour l'huile à machine.
Huile de colza (huile à brûler).	Württemberg 1904 et Bade 1904	Jusqu'à 913	A 0°, même après un long séjour pas de dépôt solide	Au maximum 0.32	Huile de colza raffinée, sans eau, dépôts visqueux, impuretés ni autres huiles, combustible avec une flamme claire, sans odeur ni fumée. Avec l'acide sulfurique à 1.53, l'huile doit donner une émulsion non colorée. Agitée avec de l'alcool, ce dernier doit rester incolore. Une goutte d'huile déposée sur du laiton poli ne doit pas donner de teinte verte après 24 heures, ni se résinifier.
Huile de colza (huile à brûler).	Etats d'empire 1903	—	Après congélation doit redevenir limpide sans dépôts	— 2 p. 100 calculé en acide oléique	Huile de colza purifiée et reposée, exempte d'acides minéraux, de résine, d'huile minérale ; pas de dépôts ; doit brûler dans une lampe sans verre, avec une flamme claire, au moins 5 heures sans charbonner ; doit venir comme huile à machines, c'est-à-dire ne pas attaquer les métaux lubrifiés, ni s'épaissir ou se résinifier.
Huile de lin	Prusse 1901	930-940 (30°)	—	—	Bien reposée, pas de dépôt visqueux, pas de matières étrangères. Même après un long magasinage, ne doit pas présenter de dépôts. Étendue en mince couche sur du verre ou de la porcelaine, à 20°, doit donner une pellicule sèche au plus tard au bout de 5 jours.
Huile de lin	Württemberg 1904	—	—	—	Pure, bien déposée, pas de dépôt visqueux ni de dépôts, facilement siccatif.
Huile de lin	Bade 1904	Entre 28 et 29 (balance de FISCHER)	— 15°, liquide	—	Bien purifiée, limpide, pas de trouble, ni de dépôt pendant le magasinage. Absence de résine et d'huile de résine, d'huiles non siccatives ou minérales. 1 partie de noir de pin et 3 parties d'huile cuite, étendues au pinceau sur une plaque de verre verticale, à 17-22°, doit sécher au bout de 2 jours.
Les conditions exigées par la Saxe, la Bavière et les Etats d'empire pour l'huile de lin ne contiennent aucune indication.					

1. Le plûcart, des administrations* demandant que l'huile de lin soit limpide et de couleur jaune clair, L'Etat de Bade, la Bavière et le Wurtemberg exigent que la viscosité à 20° (Pérou) soit de 12.

TABLEAU XLVIII

Constantes des cires liquides

Nature de la cire	Poids spécifique à 15°	Point de solidification °C	Indice de saponification	Indice des corps gras	Indice d'iode des acides gras	Indice de Reichert	Indice de Hehner	Point de fusion des acides gras en degr. centigr.	Point de solidification des acides gras en degr. centigr.	Éléments principaux	Propriétés particulières
Huile de spermaceti <i>Spermaceti</i> , <i>Sperm Oil</i>	0,8799 0,8835	Un peu au-dessous de 0	120-137 (150)	81-87 (90)	83-88	1,3	60-64	13,3- 21,4	16,1 <i>Titer-</i> <i>test</i> 11,4- 11,9	Ester de 60 à 64 p. 100 d'acides gras (de la série oléique?) et 36 à 41,5 p. 100 d'alcools supérieurs monovalents, si l'expression n'a pas été poussée trop loin.	Faible odeur d'huile de poisson Viscosité à 20° (EUREKA) = 5,6-7,05. Point de fusion des alcools supérieurs, d'après LEWOGWITSCH 25,5-27° 5,5, d'après FENDLER 32,5. Indice d'iode 64,6-65,8. Les alcools supérieurs sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.
Huile de l'hyperoodon <i>Digliptran</i> <i>Arctic</i> <i>Sperm Oil</i>	0,8764 0,8808	—	126-130 (136)	67,1- 84,5	80-82	1,4	61,7	10,3- 10,8 (16,1)	10,1 <i>Titer-</i> <i>test</i> 8,3-8,8	Esters d'acides gras (série oléique) et 35-40 p. 100 d'alcools élevés	Odeur d'huile de poisson, tendance à l'épaississement; point de fusion des alcools supérieurs 23,5-26° 5. Indice d'iode 64,8-65,2. Les alcools supérieurs présentent les mêmes solubilités que celles de l'huile de spermaceti.

XIII. Procédés suivis en France par les laboratoires officiels pour l'analyse des matières grasses.

PROCÉDÉS ET RÉACTIFS GÉNÉRAUX

1. Dosage des acides libres dans les corps gras. — *Réactif*: Solution alcoolique de potasse 1/5 normale. Mesurer 200 centimètres cubes de la liqueur de potasse employée pour la détermination de l'indice de saponification (voy. 2) et y ajouter assez d'alcool à 90-95° centésimaux pour compléter 1 litre ; agiter pour rendre homogène et conserver dans un flacon bien bouché. Il peut arriver qu'avec le temps il se forme, au sein du liquide alcalin, un précipité blanc de carbonate de potasse. Il est alors de toute nécessité de jeter la liqueur sur un grand filtre à plis qu'on couvre d'une plaque de verre. On utilise seulement le liquide limpide ainsi obtenu.

Pratique de l'essai. — Introduire dans un vase en verre 20 centimètres cubes d'alcool amylique ou d'éther sulfurique, 5 à 10 gouttes d'une solution de phtaléine du phénol, puis goutte à goutte une solution alcoolique 1/5 normale de potasse ou de soude, jusqu'à virage au rouge. Habituellement une seule goutte de liqueur alcaline produit ce résultat. Verser alors ce liquide dans un autre vase en verre, dans lequel on a préalablement placé 20 grammes du corps à essayer, et, la lessive alcoolique de potasse étant versée dans une burette graduée, la laisser couler goutte à goutte dans le corps gras, en agitant constamment, jusqu'à ce que la coloration rose produite persiste au moins une dizaine de secondes ; noter alors le volume de solution alcaline employée et en déduire l'acidité de l'huile, qu'on exprime ordinairement en acide oléique, bien qu'elle puisse être produite par d'autres acides. Comme le poids moléculaire de l'acide oléique est de 282, un litre de liqueur alcaline normale saturerait exactement 282 grammes d'acide oléique, dont 1 centimètre cube de liqueur 1/5 normale sature $282/5000$ d'acide oléique. L'essai, étant effectué sur 20 grammes, exige n centimètres cubes de cette liqueur ; pour 100 grammes il en aurait fallu $5n$, et, comme 1 centimètre cube représente $282/5000$ d'acide oléique, il en résulte que l'acidité de

100 grammes du produit essayé est exprimé, en acide oléique, par l'équation :

$$5n \times \frac{282}{5000} \text{ ou } n \times \frac{282}{1000} = 0,282 n.$$

Les solutions alcooliques d'alcali varient facilement de titre, on ne cherche pas habituellement à avoir des liqueurs qui soient exactement $1/5$ normales ; on se contente d'en déterminer la teneur en alcali en les titrant avec une solution décimale d'acide sulfurique.

Il est indispensable de reprendre le titre des liqueurs alcooliques chaque fois qu'on procède à des essais effectués à un ou deux jours d'intervalle et, *a fortiori*, lorsque le temps écoulé est plus long.

2. Détermination de l'indice de saponification ou de Koettstorfer.—

L'indice de saponification est, comme on le sait, le nombre qu'exprime la quantité de potasse KOH qui peut s'unir aux acides gras étherifiés contenus dans 1 gramme de la substance essayée.

Réactifs : 1° Solution alcoolique de potasse, obtenue en agitant 80 grammes de potasse à l'alcool dans un litre d'alcool à 95° ; abandonner au repos pour permettre au carbonate de potassium de se déposer, puis filtrer sur un grand filtre à plis ; le liquide clair est titré, puis étendu d'alcool, de façon à contenir environ 56 grammes de KOH par litre ; conserver en flacon parfaitement clos ; — 2° Solution aqueuse d'acide chlorhydrique décimale ou à titre connu, préparée de la façon suivante : Dissoudre 43 centimètres cubes d'HCl pur à 20-21° B. dans un litre d'eau ; rendre parfaitement homogène et déterminer le litre au moyen d'une solution aqueuse normale de soude ou de potasse ; à cet effet, prélever 25 centimètres cubes de soude ou de potasse normale ; les placer dans un vase en verre avec quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis la liqueur chlorhydrique étant versée dans une burette graduée, la laisser couler goutte à goutte, en agitant jusqu'à décoloration ; noter le nombre n de centimètres cubes employés à cet effet ; comme chaque centimètre cube d'alcali représente 0 gr. 06 de KOH, 1 centimètre cube de la solution acide = $\frac{1,4}{n}$ KOH.

Pratique de l'essai. — La matière grasse étant amenée à l'état de fusion ou étant naturellement fluide, l'aspirer dans un tube effilé et la laisser tomber dans une fiole d'ERLENMEYER d'une contenance de 250 centimètres cubes et tarée à l'avance ; en peser exactement 5 grammes, ce qui s'obtient aisément par l'emploi du tube effilé et, au besoin, par l'usage d'une bande de papier à filtrer qu'on manœuvre de façon à absorber le produit employé en excès. On doit s'attacher à ne pas souiller les parois du vase. Verser sur cette matière grasse 25 centimètres cubes de la solution alcoolique de potasse ; en même temps, placer dans une autre fiole, exactement semblable à celle qui contient la matière grasse, 25 centimètres cubes de la même solution alcoolique de potasse ; l'alcali doit, dans les deux cas, être mesuré avec la plus grande exactitude ; chauffer chacun de ces vases pendant un quart d'heure au réfrigérant à reflux ; si, par le refroidissement, la matière ainsi saponifiée se prenait en masse, il suffirait de la réchauffer pour la faire repasser à l'état liquide et permettre ainsi le titrage ; à cet effet, l'additionner d'une dizaine de gouttes d'une solution de phtaléine du phénol et, l'acide chlorhydrique titré étant contenu dans une burette graduée, le laisser tomber goutte à goutte dans le liquide, en ayant soin d'agiter continuellement, et cela jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse ; le virage est net ; noter le nombre m de centimètres cubes d'acide employé. D'autre part, répéter exactement la même opération avec le flacon témoin, qui ne renferme que de la potasse ; comme précédemment, les additions d'acide ne se font qu'après avoir ajouté de la phtaléine du phénol et elles sont poursuivies jusqu'à décoloration, ce qui exige un volume v d'acide. On en conclut que les 25 centimètres cubes de liqueur alcaline employée à la saponification pourraient saturer v centimètres cubes de la liqueur titrée d'acide chlorhydrique et que, d'autre part, après la saponification, il reste une quantité d'alcali libre qui sature m centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

La potasse employée à saturer les acides gras mis en liberté par la saponification est donc capable de saturer $v - m$ centimètres cubes d'HCl, et, comme 1 centimètre cube de celui-ci équivaut, d'après ce qui a été dit précédemment, à $\frac{1,4}{n}$ de potasse, la quantité de potasse saturée par les acides gras est :

HOLDR. — Analyse des huiles.

$$(n - m) \times \frac{1,4}{n}.$$

Mais on a opéré sur 5 grammes de corps gras. Pour exprimer la quantité d'alcali qui aurait été employée pour 1 gramme de cette matière, il faut diviser le nombre précédent par 5 ; on a alors, pour l'indice de saponification ou de KÖETTSTORFER, la valeur en grammes :

$$\frac{v - m}{5n} \times 1,4;$$

on doit l'exprimer en prenant le milligramme comme unité.

Remarques : 1° L'essai témoin doit être effectué pour chaque série d'essais ; mais il est bien entendu qu'un seul témoin suffit pour un nombre quelconque de déterminations pratiquées en série ;

2° La saponification n'a lieu normalement que si la potasse employée est en excès notable ; tout essai dans lequel la neutralisation sera obtenue par une addition d'HCl titré inférieure à 2 centimètres cubes devra être recommencé.

3. Dosage des acides solubles. — Pour effectuer le dosage des acides solubles, on procède exactement comme pour la détermination de l'indice de KÖETTSTORFER, de telle façon que, comme l'a indiqué M. PLANCHON, les deux expériences peuvent être faites sur la même prise d'essai ; mais il faut employer un flacon d'ERLENMEYER de 200 à 250 centimètres cubes, jaugé spécialement en y introduisant 150 centimètres cubes d'eau alcoolisée à 45 p. 100, chauffant à 50° et marquant soit à la pointe de diamant, soit par un trait de vernis, le niveau du liquide.

Pratique de l'essai. — Dans un vase ainsi jaugé et sec, introduire exactement 5 grammes du corps gras, 25 centimètres cubes de la solution alcoolique de potasse et effectuer la saponification comme il a été dit précédemment ; déterminer ensuite la quantité m d'HCl nécessaire pour faire disparaître la coloration rouge due à la phtaléine ; on connaît, d'autre part, le volume v d'HCl qui doit être employé pour saturer exactement 25 centimètres cubes de la solution de potasse chauffée dans les mêmes conditions ; après avoir noté le

nombre m , qui servira uniquement au calcul de l'indice de KOETTS-TORFER, continuer les affusions d'acide jusqu'à ce qu'on en ait employé exactement un volume v ; par suite, la potasse est entièrement neutralisée, et les acides gras sont mis en liberté; les porter à la température de 50° , en y ajoutant assez d'eau bouillante pour affleurer au trait de jauge le niveau supérieur du liquide aqueux; placer alors sur l'orifice du ballon une petite lame de caoutchouc, qu'on presse avec la paume de la main, et agiter vivement une centaine de fois; les acides solubles se dissolvent dans l'eau, à l'exception d'une petite quantité, qui reste en solution dans les acides insolubles; placer la fiole dans un courant d'eau froide jusqu'à solidification des acides sous forme de gâteau adhérent au vase dont on le détache en donnant avec le doigt un coup un peu sec sur les parois extérieures; le liquide aqueux peut alors être décanté sur un grand filtre à plis; prélever exactement 50 centimètres cubes du liquide filtré, clair; les additionner de phtaléine du phénol et en déterminer l'acidité au moyen d'une liqueur aqueuse décimale de soude ou de potasse, dont on emploie α centimètres cubes. Pour exprimer l'acidité en acide butyrique, multiplier par 0,528 le nombre α ainsi obtenu.

4. Détermination de l'indice d'iode. — *Réactifs*: 1^o Solution d'iode: agiter fréquemment à froid 50 grammes d'iode bisublimé dans environ 700 à 800 centimètres cubes d'alcool à 95° ; la dissolution terminée, compléter à un litre avec de l'alcool à 95° ; jeter sur un grand filtre à plis, afin d'en séparer les impuretés insolubles et conserver en un lieu obscur et en flacon bien clos; — 2^o Solution de bichlorure de mercure: dissoudre 60 grammes de ce corps dans un litre d'alcool à 95° ; — 3^o Solution d'hyposulfite de sodium à 24,8 grammes par litre; l'hyposulfite employé doit être absolument neutre (dans le cas contraire, neutraliser exactement la solution préparée); — 4^o Solution aqueuse contenant par litre de 9 à 10 grammes d'iodate de potassium; — 5^o Solution à 200 grammes par litre environ d'iodure de potassium; — 6^o Solution d'empois d'amidon obtenue en versant, sur 2 grammes d'amidon, 100 centimètres cubes d'eau distillée bouillante agitant et filtrant; cette solution s'altérant assez promptement, il est bon d'y ajouter quelques milligrammes d'iodure de mercure, qui

prolonge la durée de la conservation. — Toutes ces liqueurs doivent être conservées en flacons bien clos et à l'abri de la lumière. Seule, la solution d'amidon peut rester à la lumière.

Pour l'essai, prendre exactement 0,3 gramme d'huile ou d'acide gras pour les produits siccatifs, et 0,5 gramme pour les substances non siccatives (ainsi que pour le saindoux ; on prendra seulement 0,4 gramme pour les acides liquides du saindoux). La pesée s'effectue, soit dans un verre de montre taré, soit dans une petite nacelle en verre, qu'on trouve aujourd'hui chez les verriers et qu'on peut aussi fabriquer soi-même en coupant une canne de verre suivant deux génératrices opposées et divisant les deux demi-cylindres ainsi obtenus en parties égales dont on relève les bords à la lampe d'émailleur ; la matière grasse liquide ou fondue est prélevée avec un tube effilé et placée dans le verre de montre ou la nacelle préalablement tarés ; en s'aidant d'une bande de papier à filtrer pour absorber l'excès de matière introduit, on arrive très aisément à peser au milligramme près avec rapidité ; lorsque la pesée a été effectuée dans une nacelle, on introduit celle-ci et son contenu dans un flacon d'environ 500 centimètres cubes, pouvant se boucher à l'émeri, dans lequel on ajoute 15 centimètres cubes de chloroforme destiné à dissoudre le corps gras (pour les matières solides, il faut agiter quelque temps) ; si, au contraire, la matière a été placée dans un verre de montre, on la chauffe lorsqu'elle n'est pas naturellement liquide et, au moyen de 15 à 20 centimètres cubes de chloroforme, on la fait passer intégralement dans le flacon de 500 centimètres cubes. Dans tous les cas, placer en même temps une même quantité de chloroforme dans un autre flacon également de 500 centimètres cubes, puis, dans chacun d'eux, verser exactement 20 centimètres cubes de liqueur d'iode et 20 centimètres cubes de la liqueur de bichlorure de mercure ; agiter, boucher les flacons, noter l'heure et abandonner pendant deux heures au repos ; au bout de ce temps, verser dans chacun de ces flacons 25 centimètres cubes de la liqueur d'iodure de potassium et agiter pendant une ou deux minutes ; cette agitation est indispensable, si l'on veut éviter, lors de l'addition ultérieure d'eau, la formation d'iodure rouge de mercure, qu'on ne peut faire rentrer en dissolution ; verser d'un seul coup 100 centimètres cubes d'eau distillée et agiter pour rendre homogène ; il ne reste plus qu'à

titrer l'iode resté libre ; à cet effet, la liqueur d'hyposulfite de sodium étant contenue dans une burette graduée, la laisser couler goutte à goutte dans l'essai à titrer, en agitant sans cesse, et continuer les affusions jusqu'à ce que l'essai ne soit plus que légèrement coloré en jaune ; à ce moment, ajouter 5 à 10 centimètres cubes d'empois d'amidon, qui colorent la masse en vert, et continuer très soigneusement les affusions d'hyposulfite, jusqu'à ce qu'une goutte de cette liqueur produise la décoloration de l'essai ; cette décoloration doit persister même par agitation ; noter, d'une part, le nombre n de centimètres cubes employés pour l'essai et, d'autre part, le volume v de la liqueur employée pour le témoin. $v - n$ représente, en centimètres cubes d'hyposulfite de sodium, l'iode fixé par le corps gras.

Pour titrer l'hyposulfite de sodium, placer 4 à 5 centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium et 5 centimètres cubes de la solution d'iodate de potassium dans un vase en verre contenant 10 centimètres cubes d'eau ; y ajouter exactement 10 centimètres cubes d'une solution décimale de SO^4H^2 et quelques centimètres cubes d'empois d'amidon ; dans la liqueur ainsi obtenue, verser goutte à goutte l'hyposulfite, en agitant constamment jusqu'à décoloration, et noter le volume a nécessaire pour produire ce résultat ; on en conclut que $a = 10$ centimètres cubes de liqueur décimale = 0,127 d'iode ; donc 1 centimètre cube d'hyposulfite = $\frac{0,127}{a}$ d'iode.

La matière grasse en essai, dont le poids est p (0,3 gramme ou 0,5 gramme suivant le cas), a donc absorbé :

$$(v - n) \times \frac{0,127}{a} \text{ d'iode ;}$$

100 grammes de ce même corps gras auraient absorbé :

$$(v - n) \times \frac{0,127}{a} \times \frac{100}{p} = 12,7 \frac{v - n}{a \times p} \text{ d'iode.}$$

Pour chaque série d'essais, il faut préparer un témoin, comme il vient d'être dit ; il est bon, en outre, de vérifier de temps à autre le titre de la liqueur d'hyposulfite de sodium.

Remarque. — Le mélange des corps gras, de chloroforme, d'iode et de bichlorure doit rester homogène pendant toute la durée du

contact (deux heures). S'il en était autrement, il faudrait augmenter la quantité de chloroforme, jusqu'à ce que ce résultat soit atteint.

5. Dosage de l'acide arachidique et des acides non saturés (acides liquides et acides fluides). — *Procédé Renard, modifié par Tortelli et Ruggieri.* — Saponifier 20 grammes d'huile par 50 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse à 120 grammes par litre, en chauffant au réfrigérant ascendant ; ajouter au liquide quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis goutte à goutte juste assez d'acide acétique à 10 p. 100 pour faire disparaître la coloration rouge ; chauffer, d'autre part, dans une fiole conique de 500 centimètres cubes 200 centimètres cubes d'acétate de plomb à 10 p. 100 et 100 centimètres cubes d'eau ; lorsque la masse est à l'ébullition, y verser en mince filet la totalité de la solution alcoolique de savon préparée précédemment et agiter sans cesse ; porter immédiatement la fiole conique sous un courant d'eau froide et l'y maintenir pendant dix minutes, en imprimant constamment au vase un mouvement de rotation ; laisser reposer et verser tout le liquide clair ; laver le savon trois fois de suite avec chaque fois 200 centimètres cubes d'eau à 60-70° et laisser refroidir ; égoutter soigneusement ; dessécher au besoin le savon et le vase en les touchant avec du papier à filtrer, et verser, sur le savon de plomb ainsi lavé et adhérent aux parois du vase, 200 centimètres cubes d'éther fraîchement redistillé ; agiter ; fixer à un réfrigérant ascendant et chauffer au bain-marie, en maintenant l'éther à une douce ébullition pendant vingt minutes et en agitant de temps à autre pour détacher le savon des parois du vase.

Retirer la fiole et la mettre dans l'eau froide pendant une demi-heure ; filtrer alors la solution éthérée, en ayant soin d'entraîner aussi peu que possible de précipité ; reprendre par 100 centimètres cubes de nouvel éther et répéter le chauffage au réfrigérant ascendant, puis le refroidissement dans l'eau ; décanter à nouveau l'éther sur le filtre qui a déjà servi à cet usage ; conserver ces liquides éthérés pour y doser les acides non saturés, en opérant comme il est dit plus loin, et, au moyen de nouvel éther, faire tomber le précipité sur le filtre ; laver à l'éther le flacon et le filtre, jusqu'à ce que

quelques gouttes du liquide filtré ne laissent pour ainsi dire plus de résidu par évaporation, et, lorsque ce résultat est atteint, placer l'entonnoir et son filtre sur une boule à séparation; crever le filtre et, avec de l'éther, en chasser le contenu dans la boule; employer à cet effet 200 centimètres cubes d'éther; enlever le filtre et verser sur l'éther 150 centimètres cubes d'HCl à 20 p. 100; agiter pour décomposer le savon et dissoudre dans l'éther les acides ainsi mis en liberté, puis laisser la couche éthérée devenir claire et évacuer la couche aqueuse sous-jacente, qui entraîne la plus grande partie du chlorure de plomb formé; laver à nouveau avec 100 centimètres cubes d'HCl à 20 p. 100 et effectuer au besoin un autre lavage, de façon à enlever tout le chlorure de plomb; laver ensuite deux fois avec 100 centimètres cubes d'eau distillée; soutirer l'eau et jeter sur un petit filtre la liqueur éthérée, qu'on recueille dans une fiole conique; laver le vase et l'entonnoir avec un peu d'éther, qu'on ajoute à la portion principale, et soumettre à la distillation pour chasser tout l'éther; le résidu est composé d'acides gras solides; verser dans le vase qui le renferme 100 centimètres cubes d'alcool à 90° et une goutte d'HCl; fermer le flacon avec un bouchon traversé par un thermomètre et chauffer, en agitant, jusqu'à 60°; la dissolution étant ainsi obtenue, laisser refroidir pendant quatre heures; jeter sur un filtre le précipité et l'y laver avec 30 centimètres cubes d'alcool à 90° employés en trois fois (10 centimètres cubes chaque fois), puis à plusieurs reprises avec l'alcool à 70°; placer sous l'entonnoir un petit ballon de 250 centimètres cubes et verser sur le filtre de l'alcool absolu bouillant, qui dissout le précipité; en chasser l'alcool par distillation et reprendre le résidu par 100 centimètres cubes d'alcool à 90° (sauf dans le cas où ce résidu est très faible; on se contente alors de 50 centimètres cubes d'alcool à 90°); chauffer au bain-marie à 60°, après avoir ajouté une goutte d'HCl pour éclaircir la liqueur; laisser refroidir pendant quatre heures; filtrer; égoutter et laver trois fois avec 10 centimètres cubes d'alcool à 90°, puis avec de l'alcool à 70°; le lavage est terminé dès que les liquides filtrés n'abandonnent plus rien lorsqu'on en évapore quelques gouttes sur un verre de montre. Grâce à ces deux cristallisations, les acides restés sur le filtre sont purs. Ils consistent en un mélange d'acide arachidique, $C^{20}H^{40}O^2$, et

d'acide lignocérique, $C^{24}H^{48}O^2$. Pour les doser, jeter sur le filtre de l'alcool absolu bouillant et recueillir les liquides dans une capsule tarée; chauffer au bain-marie pour en éliminer tout l'alcool; dessécher le résidu dans l'étuve à 100° et peser.

Prendre, au tube capillaire, le point de fusion de ces acides. Celui-ci doit être supérieur à 70° et généralement voisin de 74° .

Il faut, en plus, ajouter au poids trouvé celui des acides restés en solution dans l'alcool à 90° (il n'y a pas lieu de s'occuper de l'alcool à 70° dans lequel ils sont insolubles). A cet effet, il suffit d'évaluer le volume d'alcool à 90° employé; 100 centimètres cubes de cet alcool dissolvent des quantités d'acides variables avec la température et leur proportion :

1° Si l'on a trouvé un poids variant de 0,07 gramme à 0,5 gramme il faut ajouter, pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90° :

0,07 gr. à 15° ,
0,08 gr. à $17^\circ,5$,
0,09 gr. à 20° .

2° Pour un poids variant de 0,47 gramme à 0,17 gramme il faut ajouter, pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90° :

0,05 gr. à 15° ,
0,06 gr. à $17^\circ,5$,
0,07 gr. à 20° .

3° Pour un poids inférieur à 0,05 gramme, il faudra ajouter, pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90° :

0,031 gr. à 15° .
0,04 gr. à $17^\circ,5$.
0,043 gr. à 30° .

6. Dosage des acides non saturés (acides liquides ou acides fluides).

— Abandonner au repos pendant toute la nuit, dans un vase bien bouché et dans un courant d'eau froide, les liquides éthers renfermant les sels de plomb solubles préparés dans l'opération précédente; le lendemain, décanté sur un grand filtre à plis la plus grande partie de la liqueur étherée limpide et la recevoir dans un entonnoir à décantation; y ajouter 100 centimètres cubes

d'HCl obtenu en mélangeant à une partie d'acide du commerce quatre parties d'eau ; boucher l'entonnoir et agiter pendant plusieurs minutes ; abandonner au repos pour permettre la séparation de la couche étherée, qui renferme les acides gras non saturés et qui se réunit à la partie supérieure ; soutirer alors la couche aqueuse inférieure ; agiter encore deux fois la liqueur étherée avec de l'eau aiguisée d'HCl ; laisser reposer ; soutirer chaque fois la couche aqueuse ; finalement, jeter sur un filtre sec la solution étherée, qu'on recueille dans une fiole conique ; relier celle-ci, d'une part, à un appareil producteur d'acide carbonique et, d'autre part, à un réfrigérant descendant, puis chauffer au bain-marie ; on élimine ainsi, à l'abri de l'air, tout l'éther, et il reste les acides liquides, qu'on laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique ; il ne reste plus qu'à les aspirer dans un tube effilé et à en peser 0,03 gramme pour déterminer l'indice d'iode E, comme il vient d'être dit.

Si l'on connaît l'indice d'iode D des acides gras totaux de la matière essayée, le rapport $\frac{D}{E}$ indique la quantité d'acides liquides ou non saturés contenus dans 1 gramme des acides totaux ; pour l'exprimer, par rapport à la graisse et non par rapport aux acides gras, il suffira de le multiplier par l'indice de HEHNER des corps considérés et de le diviser par 100. Toutefois, la plupart des corps gras ayant un indice de HEHNER voisin de 93,5, il suffit de multiplier par 0,935 pour avoir la teneur de la graisse en acides liquides. Bien entendu, on ne peut pas employer ce facteur pour les beurres de vache ou de coco, qui ont des indices de HEHNER différents.

7. Recherche de l'huile de coton. — Procédé Halphen. — Réactif : Pulvériser du soufre en canon et en dissoudre 1 gramme dans 100 centimètres cubes de sulfure de carbone ; mélanger avec 100 centimètres cubes d'alcool amylique.

Dans un tube à essais, verser 1 centimètre cube de l'huile à essayer et 2 centimètres cubes du réactif ci-dessus ; l'immerger aux deux tiers dans un bain d'eau salée et chauffer à l'ébullition pendant une heure ; au bout de ce temps, ajouter à nouveau 2 centimètres cubes de réactif et chauffer encore pendant 30 à 40 minutes ; s'il s'est développé plus ou moins vite une coloration orangée ou

rouge, la présence de l'huile de coton est démontrée ; seules les huiles de capok et de baobab se comportent comme l'huile de coton. Leur présence dans l'huile d'olive comestible constitue une fraude au même titre qu'une addition d'huile de coton.

Il arrive, pour quelques mélanges contenant des huiles de coton auxquelles on a réservé un certain traitement, qu'il se développe non pas une coloration rouge franche, mais une teinte brune à fond orangé qui s'aperçoit encore bien en regardant le tube, placé sur un fond blanc, selon son axe ; ce cas est rare ; lorsqu'il se produit, si la teinte orangée existe, elle permet encore de conclure à la présence de l'huile de coton.

Procédé Becchi-Millau. — Réactif : solution d'azotate d'argent à 3 p. 100.

Dans une capsule de porcelaine de 250 centimètres cubes, chauffer 15 centimètres cubes de matière grasse jusqu'à ce qu'un thermomètre, employé comme agitateur, marque 110° ; retirer le thermomètre ; le remplacer par un agitateur ; verser lentement un mélange (rendu homogène par agitation préalable) de 10 centimètres cubes de soude caustique à 36° B. et de 10 centimètres cubes d'alcool à 90°, et continuer à chauffer doucement, en agitant constamment, jusqu'à obtention d'un liquide limpide et homogène ; ajouter alors 150 centimètres cubes d'eau distillée chaude et chauffer encore en agitant constamment, jusqu'à ce que la masse soit amenée à occuper la moitié du volume qu'elle avait avant l'addition d'eau, retirer du feu ; additionner peu à peu de SO^4H^2 au dixième jusqu'à réaction légèrement acide, et, au moyen d'une cuiller en platine, en argent, en corne ou en celluloïd, recueillir 6 à 7 centimètres cubes de grumeaux pâteux, que l'addition d'acide a séparés ; placer ces acides gras dans un tube à essais de 2,5 centimètres de diamètre sur 9 centimètres de longueur et laver trois fois de suite avec 10 centimètres cubes d'eau froide, qu'on décante chaque fois en retenant les acides dans le tube avec la cuiller ; ajouter alors 15 centimètres cubes d'alcool à 92° et agiter jusqu'à dissolution ; additionner le liquide de 2 centimètres cubes du réactif argentique et chauffer le tube à essais au bain-marie, à l'abri de la lumière et à la température de 90°, jusqu'à ce que le tiers de son contenu ait distillé ; ra-

mener au volume primitif par addition d'eau chaude et continuer à chauffer pendant quelques instants; lorsque l'huile de coton est présente, elle fournit fréquemment, dans cet essai, des acides gras surnageant, qui présente la particularité d'être colorés en noir par l'argent métallique; en l'absence d'huile de coton, ces mêmes acides ne sont pas colorés.

Remarque. — Il est essentiel d'éviter la fusion des acides gras hydratés, qui doivent être dissous dans l'alcool pour subir l'action du réactif argentique.

8. Recherche de l'huile de sésame. — *Procédé Villavecchia et Fabris.* — Réactifs: Solution de 2 centimètres cubes de furfurol incolore et fraîchement distillé dans 100 centimètres cubes d'alcool à 90-95; cette solution est stable.

Acide chlorhydrique pur à 20-21° B.

Dans un tube à essais, verser 0,1 centimètre cube de la solution de furfurol, 10 centimètres cubes d'HCl et 10 centimètres cubes de l'huile à essayer; boucher le tube et l'agiter vivement pendant une minute au moins; si l'huile prend une coloration rouge, ou si, par le repos, l'acide séparé prend une coloration franchement rouge, cela indique la présence de l'huile de sésame.

9. Détermination de la déviation à l'oléoréfractomètre. — Voy. p. 359.

ANALYSES SPÉCIALES

Beurre de vache. — *Dosage de l'eau.* — Dans un petit vase cylindrique à fond plat, de même nature que ceux qui servent à doser dans le vide l'extrait des vins, ayant environ 5 centimètres de diamètre sur 2 centimètres de hauteur, peser 5 grammes de beurre non fondu et les chauffer pendant 12 à 14 heures à l'étuve à 100°; s'assurer que deux pesées faites à une heure de distance n'accusent plus de variation sensible de poids et multiplier par 20 la perte de poids, pour la rapporter à 100 grammes de matière.

Remarque. — Il n'est pas indispensable que la dessiccation soit faite sans discontinuité.

Recherche des antiseptiques. — Les principaux antiseptiques employés sont les produits du bore et ceux du fluor ; on les recherche d'après les procédés suivants :

Pour rechercher l'*acide borique*, on fait fondre le beurre et on l'épuise par de l'eau tiède contenant 1 ou 2 centigrammes de carbonate de sodium ; l'eau est ensuite évaporée et le résidu calciné légèrement. Les cendres obtenues sont humectées avec de l'acide sulfurique et de l'alcool méthylique. On égoutte dans un petit ballon le liquide qui peut en être séparé, on lave le fond du vase avec 3 centimètres cubes d'alcool méthylique, ajoutés en deux ou trois fois, en réunissant dans le ballon ces portions successives. On bouche aussitôt le ballon et on l'adapte à un réfrigérant ; on chauffe le mélange jusqu'à apparition de vapeurs blanches d'acide sulfurique et l'on enflamme immédiatement le liquide distillé recueilli, en évitant une évaporation partielle, après l'avoir transvasé dans une petite soucoupe. La flamme, surtout lorsqu'on l'observe en se plaçant devant un fond noir et en évitant une lumière trop intense, est déjà très nettement colorée en vert, surtout au début, par une quantité d'acide borique ne dépassant pas un dixième de milligramme.

Pour la recherche des *fluorures*, on fait fondre le beurre doucement, puis on prélève avec un tube étiré le liquide aqueux, trouble, séparé à la partie inférieure, et, après l'avoir évaporé à siccité avec un peu de chaux, on calcine le résidu. On traite ensuite les cendres, en les chauffant pendant dix minutes au bain-marie, avec un peu d'eau acidulée par l'acide acétique (3 p. 100 environ), par laquelle est dissous le borate de calcium qui peut s'y trouver (si c'est un fluoborate qui a été employé comme antiseptique). La solution acétique est ensuite évaporée à siccité, après neutralisation, et l'acide borique est recherché dans le résidu comme il est dit plus haut. Le résidu insoluble est desséché par calcination et introduit avec un peu de silice précipitée, ou mieux de silicate de calcium, dans un petit creuset ; on humecte avec un peu d'acide sulfurique concentré, puis on recouvre le creuset avec une plaque de verre sur la face inférieure de laquelle on a préalablement déposé, au moyen d'une baguette de verre, une gouttelette d'eau. Dans le cas où la cendre renferme un composé du fluor, on voit apparaître au bout de

quelques instants une auréole de silice sur les bords de la gouttelette d'eau. La réaction se produit sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

MARCHE ANALYTIQUE. — 1. *Préparation préalable de l'échantillon.* — La détermination des constantes physiques et chimiques ne doit pas être effectuée sur le beurre en nature, mais sur la matière grasse privée, par fusion et filtration, des impuretés qui l'accompagnent (eau, caséine, etc.). C'est donc sur la matière ainsi purifiée que porteront les déterminations suivantes : indice de CRISMER, indice de saponification, acides volatils solubles et insolubles, acides solubles totaux.

Purification. — Placer le beurre dans un gobelet de verre et le maintenir à l'étuve entre 45 et 60° jusqu'à séparation de la matière grasse, qui se réunit sous forme d'huile à la partie supérieure ; cette huile est parfois claire et limpide, parfois trouble, notamment lorsqu'il existe de l'oléomargarine dans le mélange ; décanté cette huile sur un petit filtre à plis placé dans l'étuve même et recueillir le liquide clair et limpide, qui sert à effectuer toutes les déterminations.

2. *Détermination de l'indice de Crismer ou température critique de dissolution.* — Sur un petit tube de verre ayant environ 8 centimètres de longueur et 1 centimètre de diamètre, tracer à l'acide fluorhydrique, au diamant ou au vernis, deux traits correspondant respectivement aux hauteurs occupées par 1 et 3 centimètres cubes de liquide ; ce tube étant bien sec et propre, y verser du beurre fondu et limpide jusqu'au trait correspondant à 1 centimètre cube, puis de l'alcool absolu du commerce de densité connue et voisine de 0,7967 jusqu'au second trait ; fermer le tube par un bouchon laissant passer en son centre un thermomètre gradué en 1/5 de degrés et à réservoir aussi petit que possible ; s'assurer que le thermomètre ne touche en aucun point les parois et que son réservoir est entièrement immergé dans le liquide ; chauffer ce tube à la flamme d'une veilleuse de bec de BUNSEN, en l'agitant doucement de haut en bas et de bas en haut jusqu'à ce que son contenu soit devenu homogène et limpide ; écarter alors le tube de la source de chaleur et

continuer à l'agiter jusqu'à ce que son contenu se trouble ; noter la température correspondante ; réchauffer à nouveau le tube pour observer une seconde fois le trouble et vérifier le premier nombre obtenu, qui indique la température de trouble T ; au moyen d'une pipette étroite, prélever 2 centimètres cubes du même beurre fondu et clair ; y ajouter 20 centimètres cubes d'alcool absolu, quelques gouttes de phtaléine du phénol et titrer l'acidité avec la potasse alcoolique au vingtième normale jusqu'à coloration rouge ; si n est le nombre de centimètres cubes d'alcali employé, la température critique de dissolution du beurre sera : $T + n$.

L'expérience a montré à CRISMER que, pour les beurres purs, ce nombre permet de calculer l'indice de REICHERT ; il suffit, pour y parvenir, de retrancher, du nombre 83,5, la somme $T + n$, d'où :

$$\text{Indice de REICHERT} = 83,5 - (T + n).$$

Si l'alcool employé était à une densité voisine, mais différente de 0,7967, on pourrait passer du nombre observé à celui qu'aurait fourni l'alcool de densité 0,7967, en tenant compte que chaque accroissement de 0,0001 de la densité de l'alcool augmente de $0^{\circ},186$ la température de trouble, tandis que tout abaissement de 0,0001 de densité diminue la température de trouble de $0^{\circ},186$.

Si, par exemple, un alcool de densité 0,794 fournit à l'observation directe une température de trouble de 46° , l'alcool à 0,7967, qui présente un excès de densité de 0,0027, aurait fourni une température de trouble plus élevé de $27 \times 0,186 = 5^{\circ}$. L'indice de trouble aura donc été de $46 + 5 = 51^{\circ}$.

Nota. — La détermination de la densité de l'alcool se fait commodément en prenant la température critique en fonction d'un pétrole préalablement étalonné au moyen d'alcool éthylique anhydre et pour lequel une courbe de correspondance doit être établie.

3. *Détermination des acides volatils.* — *Réactifs* : Glycérine pure à 30° BAUMÉ. — Lessive de soude obtenue en dissolvant 50 grammes de soude caustique à l'alcool, non carbonatée, dans 50 grammes d'eau ; 2 centimètres cubes de cette liqueur doivent saturer de 30 à 35 centimètres cubes de l'acide suivant. — Solution aqueuse de SO^4H^2 , contenant 25 centimètres cubes d'acide à 66° BAUMÉ par litre.

— Pierre ponce pulvérisée. — Solution aqueuse décimormale de soude ou de potasse.

PRATIQUE DE L'ESSAI. — 1. *Dosage des acides volatils solubles.* — Dans une fiole conique dite d'ELENMEYER, d'une contenance de 300 centimètres cubes environ, introduire, au moyen d'un tube effilé, le beurre fondu et en peser exactement 5 grammes ; verser dessus 20 centimètres cubes de glycérine à 30° B., 2 centimètres cubes de lessive de soude ou la quantité voisine de 2 centimètres cubes qui est capable de saturer 30 centimètres cubes de SO_4H^2 ; placer sur une toile métallique chauffée par un bec BUNSEN ouvert de telle façon que sa flamme trace sur la toile métallique un cercle rouge ayant approximativement la moitié du diamètre du fond de la fiole ; chauffer en agitant, jusqu'à ce que la masse qui, au début, mousse au point de déborder (ce qu'on évite en éloignant l'essai de la flamme) soit devenue tranquille et parfaitement homogène, résultat obtenu en 5 à 7 minutes environ ; s'assurer qu'il n'y a bien qu'une couche de liquide homogène ; laisser refroidir pendant 4 à 5 minutes sur un papier (pour isoler de la table) ; ajouter avec précaution et d'abord goutte à goutte, pour prévenir tout débordement, 90 centimètres cubes d'eau bouillante, dans laquelle le savon se dissout (en fournissant un liquide limpide), 50 centimètres cubes de SO_4H^2 à 25 centimètres cubes par litre et environ 0,4 gramme de pierre ponce pulvérisée ; boucher la fiole avec un tube de 10 centimètres de longueur environ, portant en son milieu une petite boule préalablement remplie d'amiante ou de laine de verre ; relier à un réfrigérant descendant et distiller en chauffant vivement ; la flamme du bec BUNSEN doit s'étaler sur presque toute la surface inférieure de la fiole conique ; de cette façon, on distille facilement, en 30 à 35 minutes, les 110 centimètres cubes de liquide nécessaires pour le titrage ; il est indispensable de distiller en 30 à 35 minutes environ et de recueillir 110 centimètres cubes ; faire tomber, dans le ballon contenant le liquide distillé, gros comme un poids de talc ; boucher au liège et retourner doucement et complètement le ballon sur lui-même, de façon que le talc reste à la surface du liquide ; agiter alors énergiquement pendant une demi-minute, en imprimant au ballon des secousses latérales très précipitées ; retourner à nouveau le

ballon ; filtrer le liquide sans perte, sur un filtre sec et sans plis de 4 à 5 centimètres de diamètre ; recueillir exactement 100 centimètres cubes et mesurer leur acidité au moyen d'alcali décimormal en présence de la phtaléine du phénol ; le nombre de centimètres cubes V utilisés doit être multiplié par 1,1 pour donner la mesure de l'acidité contenue dans les 110 centimètres cubes ; il faudrait le multiplier à nouveau par 1,1 pour le transformer en indice de REICHERT. MOUGNAUD a en effet constaté qu'on peut avec assez d'exactitude passer de l'indice de LEFFMANN-BEAM à l'indice de REICHERT, en ajoutant un dixième à la valeur trouvée.

2. *Dosage des acides volatils insolubles.* — Les acides volatils insolubles, retenus en majeure partie par le talc, se trouvent répartis dans trois récipients différents :

- 1° Dans le tube du réfrigérant de l'appareil de distillation ;
- 2° Dans le ballon de 110 centimètres cubes ;
- 3° Sur le filtre, avec le talc.

Pour les réunir, enlever la fiole et son tube à boule et les remplacer par une autre fiole contenant de l'alcool à 90° et fermée par un bouchon donnant passage à un tube de verre qu'un caoutchouc permet de relier au réfrigérant descendant ; chauffer l'alcool de façon à en distiller 50 centimètres cubes, qui suffisent parfaitement pour dissoudre les acides retenus dans le réfrigérant.

Le filtre (contenant le talc) étant placé sur le ballon de 110 centimètres cubes qui renferme le distillatum inemployé, le crever avec un fil de platine, puis le laver complètement avec les 50 centimètres cubes d'alcool distillés précédemment ; ajouter au liquide le filtre lui-même et quelques gouttes de phtaléine du phénol, afin de doser l'acidité avec une liqueur alcaline décimormale ; le nombre a de centimètres cubes employés doit subir deux corrections : il faut d'abord en retrancher l'acidité des 10 centimètres cubes de liquide aqueux, laquelle ¹ est $\frac{v}{10}$, puis l'acidité due à l'alcool et qu'on détermine par un titrage direct effectué sur 50 centimètres cubes d'alcool, acidité correspondant à c centimètres cubes d'alcali décimormal. Dès lors, on a, pour les acides volatils insolubles :

¹ D'après le titrage précédent des acides volatils solubles.

$$a - \left(\frac{v}{10} + c \right).$$

4. *Détermination de l'indice de saponification.* — Opérer comme il est dit précédemment (p. 427).

5. *Détermination des acides solubles totaux.* — Opérer comme il est dit précédemment (p. 429) et multiplier le nombre de centimètres cubes d'alcali employé par 3, pour le ramener à 5 grammes de beurre.

Huile d'olive. — *Réactifs spéciaux.* — *Essai à l'acide azotique.* — *Réactif :* acide azotique à 1,38 de densité.

Dans un tube à essais, verser 10 à 15 centimètres cubes d'huile et un égal volume d'acide azotique ; obturer le tube avec une lame de caoutchouc et agiter, sans produire d'émulsion et seulement pendant quelques instants ; placer le tube verticalement et l'examiner ; s'il s'agit d'une huile d'olive pure, celle-ci verdit ou se décolore par ce traitement pour brunir ensuite ; au contraire, elle brunit progressivement, si elle renferme des huiles de graines ; de plus, la présence de l'huile de sésame est décelée par la coloration jaunâtre que prend l'acide ; celui-ci se sépare avec une couleur blanche en l'absence de l'huile de sésame.

Remarque. — Les huiles d'arachide et d'œillette virent peu au brun par ce réactif.

Procédé Bellier. — *Réactifs :* 1° Acide azotique de densité 1,38 parfaitement incolore, c'est-à-dire complètement dépourvu de vapeurs nitreuses et qu'on peut préparer avec un acide jaune en faisant passer dans celui-ci un courant d'air jusqu'à décoloration complète ou plus simplement en y projetant quelques cristaux d'urée et agitant jusqu'à décoloration.

2° Benzine saturée de résorcine à froid.

Essai. — Dans un tube à essais, verser 2 centimètres cubes d'huile, 2 centimètres cubes de benzine saturée de résorcine et 2 centimètres cubes de l'acide nitrique dont il vient d'être parlé ; agiter et observer d'abord l'aspect du mélange et ensuite celui de l'acide inférieur qui se sépare.

Toutes les huiles virent au violet foncé, à l'exception de l'huile d'olive pure, qui donne une teinte grise, parfois violacée.

L'acide qui se sépare, jaune au début, fonce peu à peu et devient jaune orangé, mais quand l'huile de sésame existe, l'acide séparé est vert et la coloration persiste pendant quelques minutes ; l'obtention de cette teinte verte caractérise l'huile de sésame, aucune autre matière grasse liquide ne la produisant dans les mêmes circonstances.

Recherche de l'huile d'arachide. — Procédé Blarez. — Réactif : Solution contenant 4 à 5 grammes de potasse pure pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90°.

Essai. — Dans un tube à essais de 15 à 18 centimètres cubes, verser 1 centimètre cube de l'huile à essayer et 15 centimètres cubes de la solution alcoolique de potasse ; chauffer au réfrigérant ascendant, de façon à maintenir une douce ébullition pendant un quart d'heure ; laisser refroidir ; retirer le tube à essais ; le boucher et l'abandonner à lui-même dans un endroit frais ou dans un courant d'eau entre 12 et 15° ; en présence de l'huile d'arachide, il se forme un précipité dont l'importance est proportionnelle à la quantité d'huile d'arachide, tandis que les huiles d'olive pures restent limpides ; après un repos de 24 heures, le précipité permet toujours de reconnaître 10 p. 100 d'huile d'arachide.

En opérant exactement dans les mêmes conditions, mais en prenant 1 centimètre cube et demi d'huile au lieu de 1 centimètre cube, on obtient, après 24 heures de repos, la formation d'un précipité d'arachidate de potasse, même lorsqu'il n'y a que 5 p. 100 d'huile d'arachide dans le mélange. Dans tous les cas, le précipité floconneux, examiné à la loupe, doit présenter des cristaux très nets d'arachidate de potasse.

Nota. — La présence de l'huile de coton et de celle de sésame peuvent provoquer une réaction du même ordre que celle qui résulte de la présence de l'huile d'arachide, de sorte que la fraude est toujours attestée, et il ne peut y avoir de doute que sur sa nature.

En cas de doute, appliquer le procédé suivant, dû à BELLIER :

Verser dans un gros tube à essais en verre mince 1 centimètre cube de l'huile à essayer, puis 5 centimètres cubes de potasse alcoo-

lique à 85 grammes de KOH par litre et chauffer jusqu'à dissolution complète, en faisant bouillir pendant 1 ou 2 minutes au réfrigérant ascendant; ajouter 1 centimètre cube et demi d'acide acétique aqueux saturant juste les 5 centimètres cubes de potasse employés; agiter; on obtient ainsi une solution d'acétate de potasse et des acides gras de l'huile dans l'alcool à 70°; faire refroidir rapidement, en agitant le tube dans l'eau à une température inférieure à 20°: en très peu de temps, grâce à l'acétate de potasse, l'acide arachidique et les autres acides solides de l'huile se précipitent; lorsque ce précipité n'augmente plus, ajouter 50 centimètres cubes d'alcool à 70°, contenant 1 p. 100 en volume d'HCl; retourner plusieurs fois le tube pour opérer le mélange et placer dans l'eau à 17-19°; lorsque l'huile contient plus de 10 p. 100 d'huile d'arachide, il reste un précipité d'acide arachidique plus ou moins abondant, mais toujours visible.

Au-dessous de 10 p. 100, le liquide est limpide ou à peu près, mais, si on le place pendant une demi-heure dans l'eau froide et si l'on regarde dans l'axe du tube, on observe un nuage qui en masque le fond; avec des huiles pures, au contraire, le fond du tube est parfaitement visible à travers le liquide très limpide. Quelques huiles de Tunisie et les huiles de coton et de sésame donnent un liquide louche, mais si on laisse la température remonter jusqu'à éclaircissement complet et qu'on place ensuite dans l'eau entre 17 et 19°, le trouble dû à l'huile d'arachide persiste seul.

Marche analytique. — Appliquer le procédé de BELLIER; 4 cas:

a. Mélange violet et acide vert;

b. Mélange vert et acide vert;

c. Mélange violet et acide jaune brun;

d. Mélange gris ou à peine violet et acide jaune.

Dans les cas a et b, la coloration verte de l'acide indique la présence de l'huile de sésame.

Evaluer par comparaison à peu près le quantum, ce procédé sensible dévoilant jusqu'à 1 p. 100 d'huile de sésame.

Dans les cas c et d, appliquer l'essai à l'acide azotique; si l'acide qui se sépare est jaune, il y a beaucoup de chances pour que l'huile de sésame soit présente; le constater par le réactif de VILAVECCHIA et

FABRIS (p. 438), car dans certains cas, l'huile de sésame peut échapper au réactif de BELLIER.

Rechercher l'huile de coton par le réactif d'HALPHEN (p. 436), et, en cas de négative, par le procédé de BECCHI-MILLAU (p. 407).

Rechercher l'huile d'arachide par le procédé de BLAREZ ou le procédé de BELLIER.

Si aucune huile étrangère n'a été caractérisée, procéder à l'essai de CAILLETET (voy. plus bas).¹

Déterminer ensuite éventuellement l'indice d'iode et la déviation à l'oléoréfractomètre (p. 359), qui révèlent la présence des autres huiles étrangères, à l'exception des huiles d'amande, d'arachide et de noisette.

Essai Cailletet. — Dans un tube à essais de 10 centimètres de longueur sur 25 millimètres de diamètre, verser 20 grammes de l'huile à analyser et 6 gouttes ¹ d'acide sulfurique pur à 66° B.; agiter en secouant vivement pendant une minute; ajouter ensuite 9 gouttes d'AzO³H pur à 40° B. et agiter encore une fois pendant une minute; plonger le tube dans un bain-marie dont l'eau est préalablement portée à l'ébullition, en évitant toute rentrée d'eau; l'y laisser séjourner pendant 5 minutes exactement (lorsque les huiles sont pures, elles sont alors colorées en jaune, variant de la teinte beurre fondu au jaune foncé, tandis qu'en présence d'huile de graines, la masse vire au brun rougeâtre); le placer ensuite dans de l'eau dont la température est maintenue entre 8° et 10°, grâce à quelques fragments de glace, et, après un séjour de deux heures, l'observer. A l'exception d'un petit nombre de produits, tels que les huiles du Maroc, la plupart des huiles comestibles sont ainsi solidifiées complètement, surtout lorsqu'elles sont de fabrication récente. La présence de 15 à 20 p. 100 d'huiles étrangères empêche en général la solidification et, sous ce rapport, l'huile d'aillette a une action particulièrement sensible. Les produits qui, dans cet essai, auraient donné une nuance rouge brun et une solidification incomplète, seront considérés comme suspects et, par suite, soumis à une étude plus approfondie.

¹ Les gouttes d'acide sulfurique et nitrique sont versées avec un flacon compte-gouttes

Huile de noix. — *Marche systématique de l'analyse.* — La recherche des huiles demi siccatives se fait ici comme il a été dit pour l'huile d'olive. Toutefois, les acides brunissant fortement, il est utile, pour l'application des procédés de BELLIER, de VILLAVECHIA et de FABRIS et aussi du procédé d'HALPHEN, d'opérer sur l'huile elle-même et sur l'huile préalablement décolorée, au moins en grande partie, par battage avec du bon noir de GIRARD. La décoloration doit être assez poussée pour que la teinte fournie par l'agitation avec HCl ne soit presque plus sensible.

Recherche de l'huile de lin. — *Procédé d'Halphen.* — *Réactif :* préparer, au moment de l'emploi, une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, en ajoutant à ce dissolvant assez de brome pur pour que le volume soit augmenté de moitié, 10 centimètres cubes de dissolvant seront ainsi amenés à 15 centimètres cubes.

Mode opératoire. — Au moyen d'un tube effilé dont on connaît le débit en gouttes d'huile de noix par centimètre cube, faire tomber, dans un tube à essais, 1,2 centimètre cube d'huile ; y ajouter 10 centimètres cubes d'éther sulfurique à 66° ; boucher le tube et agiter pour dissoudre l'huile ; bromer ensuite le mélange en y versant, au moyen d'une burette graduée et à robinet (et par petites portions ajoutées successivement, en agitant chaque fois le tube pendant 2 ou 3 secondes), 1 centimètre cube de la solution de brome ; boucher à nouveau ; renverser une fois le tube pour en rendre le contenu homogène et l'abandonner dans un bain d'eau à 25°.

La présence de l'huile de lin est caractérisée par ce fait qu'en moins de deux minutes, l'essai qui en renferme se trouble et devient opaque. Ce n'est que bien plus tard que l'huile de noix pure se trouble. La présence de l'huile d'œillette ne contrarie pas la réaction, Voici les temps nécessaires à la production d'un trouble appréciable à une distance de quelques centimètres.

Huile de noix :

De 1 ^{re} pression et ancienne	7 minutes
De 2 ^e » »	11 »
De 2 ^e pression + 6 p. 100 d'huile de lin	Immédiatement
+ 12 p. 100 d'huile d'œillette.	9 minutes
+ 12 p. 100 d'huile d'œillette + 6 p. 100 d'huile de lin	Moins de 2 minutes
+ 20 p. 100 d'huile d'œillette.	11 minutes

Détermination de la densité.

Détermination de la déviation à l'oléoréfractomètre.

Si ces derniers caractères sont normaux, effectuer l'essai de BELLIER.

Recherche de l'huile d'œillette et des autres huiles. — Procédé Bellier.—*Réactifs* : Solution de potasse préparée avec 16 grammes de potasse pure à l'alcool et 100 centimètres cubes d'alcool à 91-93°.

Solution acétique composée de 25 grammes d'acide acétique cristallisable et de 75 centimètres cubes d'eau distillée.

Essai préliminaire. — Dans un gobelet de verre placer 5 centimètres cubes de la solution de potasse, puis quelques gouttes de phthaléine du phénol, et déterminer exactement le volume V de la solution d'acide acétique qu'il faut employer pour produire la décoloration. Ce volume doit être voisin de 2,5 centimètres cubes.

Pratique de l'essai. — Dans un tube à essais de 2 centimètres de diamètre sur 18 centimètres de longueur, verser 1 centimètre cube de l'huile à essayer, en la laissant s'écouler lentement ; ajouter 5 centimètres cubes de la solution alcoolique de potasse et préparer exactement dans les mêmes conditions un essai témoin avec de l'huile de noix pure ¹ ; élever progressivement la température, mais sans faire bouillir (pour prévenir toute évaporation), jusqu'à ce que les huiles soient dissoutes ; fermer hermétiquement avec de bons bouchons ; maintenir pendant une demi-heure au bain-marie à 70° environ ; laisser un peu refroidir ; déboucher les tubes ; ajouter dans chacun d'eux le volume V d'acide reconnu nécessaire dans l'essai préliminaire pour saturer exactement les 5 centimètres cubes de solution alcoolique de potasse ; reboucher les tubes et les placer dans l'eau à 25° environ, lorsqu'ils se sont équilibrés avec cette température, les placer ensemble dans l'eau à 17-19°, en ayant soin d'agiter fréquemment. La présence de l'huile d'œillette active la séparation d'acides gras insolubles sous forme d'un trouble. Ce trouble se résout en un précipité qui, avec l'huile de noix pure, occupe à peine

¹ Qu'on prépare facilement soi-même par expression directe ou par extraction à la benzine.

le fond concave du tube ; il est beaucoup plus important avec l'huile d'œillette.

Noter le temps pendant lequel il faut laisser séjourner l'essai à la température de 17-19° pour constater la présence d'un trouble ; celui-ci se produit presque immédiatement avec les huiles d'olive, de sésame, de coton, d'arachide, de lin, de colza et de navette ; il est plus lent avec l'huile d'œillette. Voici, à titre d'indication, les observations faites dans une série d'expériences :

Numéros d'ordre	Huiles		Temps nécessaire pour l'apparition d'un précipité visible
	de noix	d'œillette	
1	100	0	32 minutes
2	10	10	28 »
3	80	20	24 »
4	60	40	16 »
5	40	60	9 »
6	20	80	7 »
7	0	100	6 »

Les tubes 1 et 2, examinés à la loupe, se troublent presque en même temps, mais le précipité devient rapidement plus abondant dans le n° 2 que dans le n° 1.

Saindoux. — *Marche analytique.* — Maintenir à 40-45° le saindoux, afin d'obtenir une masse limpide, qu'on filtre de façon à obtenir une graisse fondue claire ; rechercher, d'abord, l'huile de coton par le réactif d'HALPHEN ¹, l'huile de sésame par le réactif de BELLIER et par celui de VILLAVECCHIA et FABRIS.

Pour cette dernière, opérer sur la graisse fondue, mais prise à une température aussi basse que possible. D'autre part, faire fondre l'échantillon à une douce température ; en prendre environ 60 grammes ; les agiter d'abord avec de l'eau chargée de carbonate de soude ; celle-ci étant soutirée, laver à l'eau chargée d'AzO³H à 2 p. 100, s'assurer qu'après lavage et battage, que l'eau de lavage est

¹ Lorsque la coloration rouge est inférieure, comme intensité, à celle que donne un mélange à 2 p. 100 d'huile de coton, on ne doit conclure à la présence de cette huile que si les autres caractères la confirment.

acide ; la décantier et laver à l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci soit tout à fait neutre ; la matière grasse ainsi purifiée est maintenue en un lieu chaud (40 à 50°) jusqu'à éclaircissement complet, puis filtrée sur un filtre à plis ; elle sert à rechercher l'huile de coton par le réactif de BECCHI-MULLAU.

En l'absence de réactions caractéristiques d'huiles, mesurer la déviation à l'oléoréfractomètre ; celle-ci est normale, déterminer l'indice d'iode.

Lorsque l'indice d'iode ne dépasse pas de quelques unités le maximum de 60, il faut procéder à la détermination de l'indice d'iode des acides liquides séparés, comme il a été dit précédemment ; pour cela, en peser 0,4 gramme et opérer conformément aux indications données.

Beurre de cacao. — *Marche analytique.* — Si le produit ne se résout pas à la filtration en un liquide parfaitement limpide, il faut le dissoudre dans la benzine et filtrer le liquide en le jetant dans une allonge munie d'un tampon d'ouate sur lequel sera disposé :

1° Une couche de 2 centimètres d'un mélange à parties égales de talc et d'amidon bien sec ;

2° Une colonne de 4 centimètres de sable fin ;

3° Un tampon d'ouate.

Distiller le filtratum parfaitement limpide ; verser le résidu dans une capsule plate ayant un diamètre d'au moins 1 centimètre par gramme de matière grasse qu'elle doit renfermer et chauffer pendant une demi-heure à une heure au bain-marie ; vérifier l'invariabilité du poids en continuant à chauffer encore pendant une demi-heure.

Sur le produit ainsi obtenu, déterminer :

1° L'indice de CRISMER ;

2° L'indice de saponification ;

3° L'indice d'iode ;

4° Les acides volatils insolubles.]

B. CIRES

I. Composition des cires solides et liquides

Contrairement à ce qui a lieu pour les huiles et graisses proprement dites, qui consistent essentiellement en esters glycériques

d'acides gras supérieurs, les cires ne contiennent pas de glycérine, elles sont formées d'esters d'acides gras supérieurs et d'alcools monovalents de la série grasse ou aromatique; en outre, elles renferment des acides libres, des alcools libres et des hydrocarbures. La cire d'abeilles, par exemple, contient des quantités importantes d'acide cérotique libre, $C^{26}H^{52}O^2$, du palmitate de myricyle, $C^{16}H^{34}O^2$. $C^{31}H^{63}$, comme matière principale, et de plus, des hydrocarbures à points de fusion élevés. La cire d'insectes de Chine contient comme matière principale du cérotate de céryle $C^{26}H^{54}O$. $C^{23}H^{53}$, qui est un ester de l'acide cérotique, et de l'alcool cérylique $C^{26}H^{54}O$.

Les acides que l'on rencontre dans les cires doivent être seulement à nombre pair d'atomes de carbone. MARIE et autres avaient donné les formules $C^{25}H^{50}O^2$ ou $C^{27}H^{54}O^2$ pour l'acide cérotique, et HENRIQUES ¹ a démontré l'exactitude de la formule $C^{26}H^{52}O^2$. Le blanc de baleine consiste principalement en palmitate de cétyle qui est l'ester de l'acide palmitique et de l'alcool cétylique (éthyl), $C^{16}H^{34}O$.

A l'exception des cires liquides (huiles de spermaceti et de cachalot), toutes les autres cires donnent par ébullition avec la potasse alcoolique et addition d'eau subséquente, un trouble ou un précipité, parce que les alcools supérieurs sont difficilement solubles dans la solution de savon ainsi obtenue.

Par chauffage, les cires par suite de l'absence de glycérine ne donnent pas l'odeur d'acroléine (voy. cependant l'huile de spermaceti). Les indices de saponification des cires, par suite de leur teneur élevée en alcools insaponifiables, sont bien inférieurs à ceux des glycérides (voy. le tableau XLVIII).

La durée de 1/4 d'heure, suffisante pour la saponification des graisses, ne suffit plus pour 2 grammes de cire; le plus souvent un chauffage de 1 heure au moins est nécessaire. On divise les cires en solides et liquides.

II. Propriétés spéciales des cires liquides

L'odeur, la saveur et quelques réactions colorées des cires liquides présentent beaucoup d'analogie avec les propriétés correspondantes des huiles de poissons, qui ont d'ailleurs la même origine, de sorte

¹ *Angew. Chemie*, 1898, 368.

III. Résumé des caractères des cires végétales solides

TABLEAU XLIX

Nature de la cire	Poids spécifique à 15°	Point de solidification degr. centig.	Indice de saponification	Indice d'iode au corps gras	Constituants principaux	Propriétés particulières
Cire de Carnauba <i>Carnaubawachs</i> <i>Carnaube Wax</i>	0,900-0,999	Fraîche 80-81 vieille 86-87 tond suivant l'ancienneté entre 83-91	79-86,5	10,1-13,5	Alcool myricique, cérotate de myricyle peu d'acide cérotique	Verte à l'état brut, blanche à l'état raffiné. Odeur caractéristique pendant la combustion. Se saponifie faiblement par la potasse alcoolique.

IV. Résumé des caractères des cires solides animales

TABLEAU XLIX α

Nature de la cire	Poids spécifique à 15°	Point de solidification degr. centig.	Indice de saponification	Indice d'iode au corps gras	Constituants principaux	Propriétés particulières
Spermaceti <i>Walrat</i> <i>Cetine</i>	0,960 bis 0,945	42-47 f. 42-45 (49)	123 à 135	3,8	Acide palmitique, éther cétylique, en outre faible quantité de glycérides laurique, myristique et palmitique; ten. en ac. gras 53,45 p 100	Facilement soluble dans l'alcool chaud. Facilement saponifiable dans la potasse alcoolique. Structure cristalline.
Suint <i>Wollfett</i> <i>Wool Fat</i>	0,941-0,970	Des acides gras 40 fond entre 31 et 42	82-130	15 29 Indice d'iode des acides gras 17	Acides gras libres, Esters d'acides gras et d'alcools élevés monovalents. Matière insaponifiable. Alcool cérylique, cholestérine, etc.	Du jaune brun au brun foncé, odeur de bouc. Par des agents appropriés on l'obtient jaune clair et presque inodore. Se mélange à l'eau dans une certaine proportion. Sa haute teneur en alcools insaponifiables, cholestérine et isocholestérine, est caractéristique, et permet de la reconnaître.
Cires des abeilles <i>Bienenwachs</i> <i>Bees Wax</i>	0,958 0,967 (0,975)	Fond entre 63 64 (70)	91-95 (103)	10-11	Mélange d'acide cérotique, palmitate de myricyle et hydrocarbures solides.	Indice d'acide 19 21, » d'éther 72 76 (81), » de Hübl 3.6 3.8. Alcools élevés et hydrates de carbone 52-55 p. 100. Hydrocarbures avec indice d'iode 22, d'après Ahrens et Hett, 12,7-17,5 p. 100.
Cire d'insectes <i>Chinesisches Wachs</i> <i>Insektenwachs</i> <i>Insecte Wax</i>	0,926 0,970	80,5-81,0 p. f. 80-83	78-93	1,4	Cérotate de céryle et autres esters. Teneur en acides gras 5,5 p. 100.	Peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, de couleur blanc jaunâtre, et de structure cristalline.

que les premières sont quelquefois confondues avec les dernières. Le caractère distinctif est la haute teneur des premières en matières insaponifiables, 35 à 40 p. 100, et de plus leur faible densité 0,875—0,883, contre 0,915—0,937 pour les huiles de poissons.

Comparées avec les cires solides, qui à l'exception du suint sont principalement formées de combinaisons saturées, les cires liquides sont, d'après des recherches anciennes, des combinaisons d'alcools non saturés de la série $C^nH^{2n}O$, avec des acides gras non saturés; cependant, FENDLER¹ a trouvé récemment dans l'huile de spermaceti 1,32 p. 100 de glycérine, correspondant à 13,2 p. 100 de glycéride. Les cires liquides connues jusqu'à présent sont l'huile de spermaceti, et l'huile d'hyperoodon. La première provient du lard et des cavités frontales du cachalot (*Physeter macrocephalus*), la seconde de l'*Hyperoodon rostratus*. Ces huiles ne sont guère différentes au point de vue chimique. Dans le commerce, l'huile d'hyperoodon se distingue facilement à sa saveur.

L'huile de spermaceti est un lubrifiant excellent pour les broches et les machines légères, parce qu'elle ne rancit pas facilement, ne se résinifie pas en magasin, et parce que sa viscosité ne décroît que très lentement avec l'élévation de température. L'huile de spermaceti est la plus estimée, parce qu'elle a moins de tendance à se résinifier que l'huile d'hyperoodon.

Recherche des falsifications. — Le prix relativement élevé de l'huile de spermaceti conduit à des falsifications avec les huiles grasses et les huiles minérales. Les premières se reconnaissent à l'élévation de la densité et de l'indice de saponification. Les huiles minérales sont déterminées, qualitativement par l'essai de saponification (p. 372) quantitativement, d'après la p. 461, par traitement de l'insaponifiable avec l'anhydride acétique.

Une addition d'huile d'hyperoodon dans l'huile de spermaceti est très difficile à reconnaître.

V. Examen du suint

a. Technologie. — Le suint s'extrait de la laine brute au moyen de dissolvants volatils, comme la benzine, le benzène, le sulfure de car-

¹ Chem. Ztg, 1905, 553.

bone, ou bien par traitement de la laine brute par une solution de savon, ou une solution étendue de carbonate de soude ou d'ammoniaque, avec acidification subséquente par l'acide sulfurique. A l'état brut, le suint est une masse visqueuse jaune ou brune, d'odeur désagréable de bouc.

Par élimination des acides libres et des savons de suint brut, on obtient un suint purifié, appelé aussi *lanoline* ou *alapurine*. Cette purification s'obtient par différents procédés brevetés. La lanoline est blanche ou jaune clair, transparente, de consistance analogue à celle de l'axonge, presque sans odeur. Elle peut absorber plus de 100 p. 100 de son poids d'eau en formant une émulsion durable.

b. Composition. — Le suint est un mélange compliqué d'esters et d'alcools supérieurs. Les acides gras consistent, d'après G. DE SANC-TIS¹, principalement en acides palmitique et cérotique et en faible partie en acides oléique, stéarique et en acides volatils. D'après DARMESTEDTER et LIESCHÜTZ², on trouverait aussi de l'acide myristique et de l'acide carnaubique, de l'acide lanocérique, C³⁰H⁶⁰, et de l'acide lanopalmique C¹⁶H³²O². La présence des derniers acides a été récemment mise en doute. Les alcools sont principalement de la cholestérine et de l'isocholestérine.

c. Essai. — Les réactions colorées 1 et 2, pour reconnaître le suint, sont provoquées par la cholestérine et l'isocholestérine contenues dans le suint :

1. *Réaction de Liebermann.* — On agite 0,25 gramme du corps gras avec 3 centimètres cubes d'anhydride acétique, on filtre. Le filtratum est additionné d'une goutte d'acide sulfurique concentré. La coloration, varie d'abord du rose au brun, qui passe rapidement au vert clair.

2. *Réaction de Hager-Salkowski.* — On dissout 0,25 gramme de suint dans 10 centimètres cubes de chloroforme, et on agite avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. L'acide se colore

¹ *Gaz. chim. ital.*, 1894, 24, 14.

² *Berl. Ber.*, 1896, 628, 1474, 2890.

en rouge sang et donne une forte fluorescence verte. La coloration se conserve plusieurs jours.

3. *Humidité*, s'obtient d'après la p. 10.

4. *Indice d'acide*, d'après la p. 199, sur 3 à 5 grammes de corps gras.

5. *Indice de saponification*. — D'après HERBIG¹, le suint contient de faibles quantités d'esters, que l'on ne peut saponifier que par l'ébullition avec une lessive double normale, sous pression à 105°. Cependant la majeure partie est saponifiable à la pression ordinaire. On détermine l'indice de saponification après deux heures de chauffage au bain-marie. Il est préférable de titrer à chaud, car à froid, les sels de potasse peu solubles précipitent et contrarient le virage.

6. *L'indice d'iode* s'obtient d'après la p. 392, en traitant 0,5 gramme de substance.

7. *Alcools insaponifiables*. — Pour obtenir les matières insaponifiables, c'est-à-dire les alcools supérieurs, débarrassés des esters difficilement saponifiables, on chauffe 2 grammes de suint avec 25 centimètres cubes de potasse alcoolique normale dans un tube de fer, pendant 3 h. à 105° au bain d'eau salée, on fait passer dans une capsule en porcelaine, on rince avec de l'alcool, on neutralise en présence de phénolphtaléine, on chasse l'alcool, et on porte à l'ébullition la solution additionnée de 50 centimètres cubes d'eau. Si un trouble se produit, on le fait disparaître en ajoutant de l'alcool avec précaution. Vers 70 à 75°, on ajoute à la solution en un mince filet, la quantité de chlorure de calcium (10 p. 100 d'excès) calculée d'après l'indice de saponification et en solution chaude à 50°; il ne faut pas manquer pendant cette addition d'agiter fortement la solution savonneuse. On étend avec une quantité d'eau double additionnée de quelques centimètres cubes de lessive alcoolique; on filtre à la trompe le sel de chaux qui se dépose par refroidissement et on le lave avec de l'alcool étendu froid (1 : 20), jusqu'à ce que l'eau de lavage ne prenne plus qu'une teinte opaline avec le nitrate d'argent. Le filtre et son contenu sont séchés dans le vide, au moins 48 heures jusqu'à complète élimination de l'eau, ensuite on l'épuise avec de l'acétone fraîchement distillée, dans l'appareil

de SOXHLET. On sèche l'extrait 1 heure à 105° et on pèse. Il doit avoir une réaction neutre et ne pas laisser de cendres.

Les substances obtenues de cette manière sont caractérisées comme des alcools, d'après leur solubilité dans un double volume d'anhydride acétique (solution complète à chaud, après refroidissement, reste d'abord claire, puis dépose un précipité cristallin non huileux), par leur solubilité complète dans 2 volumes d'alcool absolu iède, par l'indice d'iode (environ 30), par leur point de fusion (environ 33°) et par les réactions colorées de LIEBERMANN et HAGER-SALKOWSKI et éventuellement aussi par l'indice d'acétyle, après traitement avec l'anhydride acétique.

Les alcools supérieurs ne peuvent pas s'obtenir, d'après SPRITZ et HÖMG, en épuisant par l'éther de pétrole, la solution alcoolique de savon, car les savons de suint passent en partie en solution.

8. *Les additions de matières insaponifiables*, comme la paraffine, l'huile minérale, l'huile de résine, s'obtiennent en même temps que les alcools supérieurs, d'après le n° 7. Après l'ébullition avec l'anhydride acétique, ils se séparent après refroidissement à la partie supérieure, sur l'anhydride acétique.

On obtient quantitativement ces matières par ébullitions répétées avec l'anhydride acétique, et pesant l'insoluble après élimination par lavage de l'anhydride acétique. Ce dosage n'est pas exact, car de faibles quantités d'huile minérale, de paraffine ou d'huile de résine se dissolvent dans l'anhydride acétique (l'huile minérale par exemple jusqu'à 8 p. 100, la paraffine dure presque rien, la paraffine molle de petites quantités).

9. *Les graisses et huiles saponifiables étrangères* se reconnaissent par la présence de glycérine, car le suint est exempt de glycérides. La recherche de la glycérine peut se faire d'après BENEDIKT et ZSIGMONDI p. 468. Il ne faut pas oublier que quelques suints purifiés contiennent un peu d'acétone provenant de la fabrication ; par oxydation, l'acétone fournit, en effet, de l'acide oxalique, comme la glycérine. Avant de rechercher la glycérine, on commencera donc par entraîner tout le reste d'acétone, par la vapeur d'eau, ou bien on fera la détermination d'après un autre procédé, par exemple, celui de SCHUKOFF (p. 468).

10. *La résine* ne peut se reconnaître à l'aide du procédé ordinaire, par la réaction de MORAWSKI, car le suint lui-même, à cause de la cholestérine qu'il renferme, donne avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique une coloration intense. Si la grande acidité et la consistance visqueuse de l'extrait par l'alcool à 70° font supposer une addition de résine, on épuise une solution éthérée de la matière par de la soude concentrée, on acidifie l'extrait et on fait la réaction de MORAWSKI sur les acides gras séparés. La coloration bleu violet ne se produit qu'en présence de résine.

VI. Essai spécial de la cire d'abeilles

a. Technologie. — La cire brute, obtenue par fusion des gâteaux de miel, est jaune en général, rarement grisâtre ou rouge brun. Elle est cassante, de cassure finement grenue, d'odeur de miel, et presque sans saveur.

Pour obtenir de la cire blanche, on fond plusieurs fois la cire brute dans l'eau, puis après addition de 3 à 5 p. 100 de suif ou d'un peu d'essence de térébenthine, on expose au soleil sous forme de grains ou copeaux. D'après C. ENGLER, les corps ajoutés fonctionneraient comme véhicule de l'oxygène. La cire blanche est inodore, translucide sur les bords et plus dense que la cire jaune.

b. Essai. — La cire d'abeilles est très souvent falsifiée, aussi bien avec des substances minérales pulvérisées qu'avec du suif, de l'acide stéarique, de la cire du Japon, de la cire de Carnauba, de la résine, de la paraffine et de la cérésine.

Avant l'essai, on traite la cire par l'eau bouillante pour éliminer le miel et on filtre dans un entonnoir à filtrations chaudes. Les matières minérales restent sur le filtre.

L'essai le plus important est l'indice de HÜBL. Il donne le rapport de l'indice d'acide à l'indice d'éther, lequel d'après HÜBL est toujours compris entre des limites étroites (3,6—3,8). Voy. le tableau XLIX.

On chauffe 3 à 4 grammes de cire, avec environ 20 centimètres cubes d'alcool à 96 p. 100, jusqu'à fusion, et on titre à chaud et en agitant avec de la lessive alcoolique demi-normale (alcool à 96 p. 100)

en présence de phénolphtaléine. On obtient ainsi l'acide de la cire. La neutralisation terminée, on ajoute encore 25 centimètres cubes de soude, on fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant une heure sur une toile métallique afin d'obtenir l'indice d'éther et on titre l'excès, après addition de 25 centimètres cubes d'alcool à 96 p. 100 pour éviter la dissociation. La saponification est complète dans ces conditions. Une ébullition plus longue est inutile. Les indices d'acide, d'éther et leur rapport sont reproduits dans le tableau suivant pour la cire et les principaux adultérants :

TABLEAU XLIX *b*.

	Indice d'acide	Indice d'éther	Rapport
Cire d'abeilles.	19—21	72—76	3,6—3,8
Cire de Carnauba	4—8	76	9,5—15,5
Paraffine, cérésine	0	0	0
Cire du Japon.	20	195	9,75
Suif	10	185	18,5
Résine	130—164	16—35	0,13—0,26
Acide stéarique	200	0	0

VON HÜBL tire du rapport des indices d'acide et d'éthers les conclusions suivantes :

1. Si l'indice de saponification d'une cire est au-dessous de 92, et le rapport entre 3,6 et 3,8, il y a addition de paraffine ou de cérésine.

2. Si le rapport est $>$ que 3,8, on doit supposer une addition de cire du Japon, de cire de Carnauba ou de suif. Si l'indice d'acide est bien au-dessous de 20, il n'y a pas de cire du Japon; si le rapport des indices est moindre que 3,8, la présence d'acide stéarique ou de colophane est probable.

Lorsqu'il s'agit de cires blanchies artificiellement, les constantes précédentes ne sont plus convenables.

Depuis quelque temps, on importe beaucoup en Allemagne des cires tunisiennes, qui, bien que pures, ont un rapport de l'indice d'éthers à l'indice d'acides compris entre 3,9 et 4,5¹. En outre, il

¹ *Chem. Ztg.*, 1898, 233.

faut tenir compte qu'il est facile de préparer des mélanges qui bien que ne contenant pas de cire d'abeilles, possèdent cependant le rapport normal. On obtient par exemple un tel mélange en fondant ensemble 37,5 p. de cire du Japon, 6,5 p. d'acide stéarique et 65 parties de paraffine ou de cérésine. Dans les cas douteux, la détermination de ce rapport est donc insuffisante ; on doit alors compléter l'analyse par un ou plusieurs des essais suivants :

1. *Les glycérides*, comme par exemple le suif sont déterminés par le dosage de la glycérine, d'après la page 470.

2. *L'acide stéarique* est recherché par ébullition de 3 grammes de cire avec 10 centimètres cubes d'alcool à 80 p. 100 ; on refroidit ensuite en agitant, on filtre l'extrait clarifié et on précipite par l'eau ce qui est entré en dissolution. Dans ces conditions, seul l'acide stéarique se sépare, l'acide cérotique libre contenu dans la cire se sépare déjà presque complètement lors du refroidissement de la solution alcoolique. Cette méthode permettrait de reconnaître 1 p. 100 d'acide stéarique dans la cire d'abeilles.

On peut également neutraliser par la soude alcoolique l'extrait alcoolique obtenu comme il est dit plus haut, puis de la solution alcoolique extraire l'insaponifiable par agitation avec de la benzine ; on sépare ensuite les acides gras de la solution de savon, et on caractérise l'acide stéarique, d'après le poids moléculaire et le point de fusion.

Il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'acide stéarique du commerce se solidifiant vers 53-57° et possédant un poids moléculaire d'environ 276. Par contre, l'acide cérotique brut a un poids moléculaire supérieur à 396, et un point de fusion de 78-82°.

3. *La paraffine et la cérésine* sont déterminées qualitativement, jusqu'à un minimum de 3 p. 100, d'après WEINWURM¹, par la solubilité de l'insaponifiable des cirés pures dans la glycérine.

On saponifie 5 grammes de cire avec 25 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale. On évapore l'alcool, on chauffe le résidu au bain-marie avec 20 centimètres cubes de glycérine pure, jusqu'à dissolution et on ajoute 100 centimètres cubes d'eau. La cire d'abeilles pure donne une masse plus ou moins claire, translucide

¹ Chem. Ztg. 1897, 519.

ou transparente, à travers laquelle on peut lire facilement les caractères d'imprimerie ordinaires. En présence de 5 p. 100 de paraffine ou de cérésine, la solution est trouble et on ne peut plus lire les caractères. A partir de 8 p. 100, on obtient un précipité.

On peut déterminer approximativement la teneur en cérésine ou en paraffine d'après le procédé de A. et P. BUISIN ou d'AHRENS et HETT, procédé qui repose sur la transformation des alcools gras en acides gras, par chauffage avec de la chaux sodée. Les hydrocarbures ne sont pas attaqués dans ce traitement. La cire d'abeilles elle-même contient, d'après AHRENS et HETT, 12,7 à 17,5 d'hydrocarbures. On pourra donc généralement déterminer ainsi une addition de 5 p. 100 de paraffine ou de cérésine.

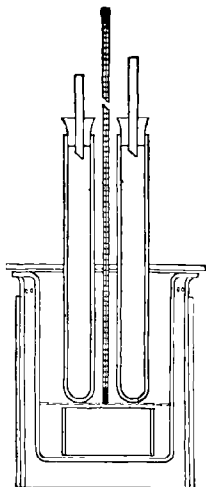


Fig. 129. — Appareil pour la recherche et le dosage de la paraffine et de la cérésine dans la cire d'abeilles.

Pour produire cette réaction, on fond 1 gramme de cire dans un tube cylindrique en verre dur, muni inférieurement d'un renflement hémisphérique et on ajoute lentement en tournant le tube, 3,5 à 4 grammes d'alcali caustique granulé, et préalablement déshydraté dans une capsule d'argent. La cire liquide est absorbée sur-le-champ par l'alcali. On ajoute encore 2 grammes de chaux potassée granulée, on ferme le tube avec un bouchon de caoutchouc traversé par un tube à dégagement, et on chauffe

dans une boîte de cuivre à double paroi à 260°, jusqu'à ce que les bulles gazeuses ne s'échappent plus à l'extrémité du tube de dégagement placé dans l'eau (environ 3 à 4 heures). Voy. la figure 129. Après refroidissement du tube, on ajoute 3 centimètres cubes d'eau à la masse poreuse et on chauffe jusqu'à ramollissement, après avoir mis le bouchon en place, on laisse encore deux heures à 100°. On fait passer la matière dans une capsule de porcelaine en y mettant le tube broyé, on ajoute un peu de gypse calciné, on sèche pendant 1 à 2 heures, on broie à nouveau et on épuise avec de l'éther éthylique. La solution étherée est filtrée, puis distillée, on sèche le résidu et on le pèse.

4. *La résine* se détermine, qualitativement, par la réaction de MORAWSKI, quantitativement d'après la page 204.

CHAPITRE IV

—

PRODUITS PRÉPARÉS A L'AIDE DES GRAISSES SAPONIFIABLES ET DES CIRES

A. BOUGIES DE STÉARINE

I. Technologie

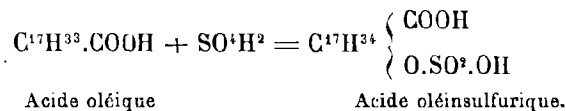
La fabrication des bougies stéariques s'effectue principalement avec les suifs de bœuf ou de mouton (le suif de presse qui provient de la fabrication de la margarine est particulièrement estimé), la graisse de palme et d'os. Depuis quelque temps, on utilise aussi les suifs de Malabar, d'Illipé et de Chine.

Les graisses brutes purifiées par fusion sont décomposées en 3 parties dans la fabrication des bougies : les acides gras solides ou stéarine (composés presque exclusivement d'acides stéarique et palmitique, la matière première proprement dite des bougies), les acides liquides ou oléine et la glycérine.

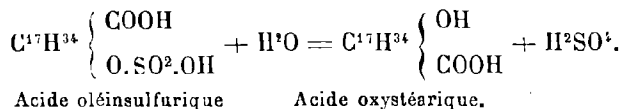
Le dédoublement des graisses en acides gras et glycérine s'effectue :

a. En chauffant avec de l'eau en présence de 1 à 3 p. 100 de chaux vive ou de magnésie sous pression (procédé par saponification).

b. Par traitement avec 4 à 12 p. 100 d'acide sulfurique concentré à environ 120°. Ici il ne se produit pas seulement une saponification des graisses, il se forme aussi de nouveaux acides solides aux dépens de l'acide oléique. L'acide sulfurique se fixe d'abord sur l'acide oléique en donnant un ester sulfurique de l'acide oxystéarique, l'acide oléinsulfurique, d'après l'équation.



Par ébullition avec de l'eau, cette combinaison se dédouble en acide oxystéarique et acide sulfurique :

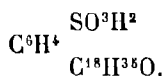


Pendant la distillation subséquente, avec la vapeur d'eau, l'acide oxystéarique se transforme, avec séparation d'eau, en l'acide isomère de l'acide oléique, l'acide isooléique solide, fondant à 44-45°. Cette augmentation du rendement en acides solides s'élève à environ 18 p. 100 pour l'huile de palme, 14-15 p. 100 pour le suif, 15 p. 100 environ pour la graisse d'os.

Fréquemment, on combine le procédé de saponification avec le procédé à l'acide sulfurique, les acides gras obtenus après dédoublement dans l'autoclave étant ensuite traités par l'acide sulfurique.

c. Par chauffage avec de l'eau sous haute pression (15 à 18 atm.). Ce procédé n'est presque plus employé.

d. Par l'action du réactif de TWITCKELL, obtenu en faisant agir de l'acide sulfurique sur une solution d'acide oléique dans un hydrocarbure aromatique et qui peut être regardé comme une combinaison répondant à peu près à la formule :



Stéarine de saponification et oléine.— Les acides gras, obtenus par saponification avec les bases (procédé a), sont fréquemment si purs, qu'ils donnent par simple pression, d'abord à froid, ensuite à chaud, afin d'éliminer les acides liquides, une matière blanche pure destinée à la fabrication des bougies, « la stéarine de saponification ». Les acides liquides qui s'écoulent des presses forment « l'oléine de saponification ».

Stéarine et oléine de distillation (procédé b).— Lorsque les acides

gras bruts sont trop foncés, on les purifie avant le pressage, par distillation avec de la vapeur surchauffée. La distillation est toujours nécessaire pour les acides gras traités par l'acide sulfurique concentré. La stéarine de distillation, par suite de sa teneur en acide isooléique (point de fusion 45-55°), a un point de fusion et un point de solidification inférieurs à ceux de la stéarine de saponification, par contre l'indice d'iode est plus élevé que celui de la stéarine de saponification.

LEWKOWITSCHE¹, donne pour la stéarine de distillation un point de solidification d'environ 54°, un indice d'iode de 15-30, pour la stéarine de saponification un point de solidification de 55,6 à 56°,7, et un indice d'iode de quelques unités seulement.

II. Détermination de la valeur des graisses brutes

Il est nécessaire de déterminer la teneur en eau et en insaponifiable (d'après les p. 239 et 372), ainsi que le point de fusion des acides gras. Plus rarement, on détermine encore les acides libres, l'indice de HEHNER et la teneur en glycérine.

a. Le point de solidification des acides gras, titre suif (*titertest*), doit être déterminé aussi exactement que possible d'après DALICAN, FINKENER, WOLFBAUER ou SHUKOFF (p. 172 et suiv.), car le rendement en stéarine dépend de cette valeur.

Les acides gras des corps gras les plus importants pour la fabrication des bougies ont le *titertest* suivant :

Acides gras du :	Titertest en degr. centigr.
Suif de bœuf	38—46
Suif de mouton	41—48
Graisse d'os	36—42
Graisse de palme	36—45
Suif de Chine	45—53

b. La teneur en acides libres s'obtient d'après la p. 201. Cette détermination est importante, car non seulement le rendement en

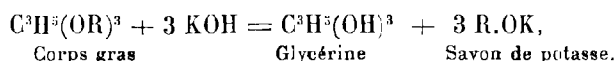
¹ *Analysis*, II, 627 et 644.

acides gras et glycéline en dépend, et qu'il en est de même pour les quantités de chaux et de magnésie, d'acide sulfurique ou de réactif de TWITCHELL nécessaires pour la décomposition. L'huile de palme, par exemple, contient fréquemment une proportion d'acides libres voisine de 100 p. 100.

c. La teneur en acide oléique se calcule d'après l'indice d'iode de la graisse (indice d'iode de l'acide oléique pur 90,4). Plus l'indice d'iode est faible et plus le corps gras est propre à la fabrication des bougies.

d. Dosage de la glycérine. — Ce dosage peut être effectué d'après différentes méthodes :

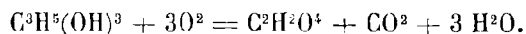
1. *Dosage approximatif.* — Comme la saponification des glycérides s'effectue avec la potasse suivant la réaction :



(R étant un radical de l'acide gras), il en résulte que $56.16 \times 3 = 168,48$ grammes d'hydrate de potasse correspondent à 92 grammes de glycérine ou 1 gramme d'hydrate de potasse équivaut à 0,54664 gramme de glycérine.

Si l'indice d'éther, c'est-à-dire le nombre de milligrammes de ROH, nécessaires pour saponifier 1 gramme de graisse neutre est représenté par a , la teneur en glycérine dans 100 grammes du corps gras sera $a \times 0,054664$. Ce procédé n'est naturellement applicable que lorsque l'indice d'éther est fourni uniquement par des triglycérides, et non en présence de cires.

2. *Dosage d'après Benedikt et Zsigmondi.* — Il repose sur l'oxydation de la glycérine en acide oxalique par le permanganate en solution alcaline, suivant l'équation :



On saponifie 2 à 3 grammes de graisse avec de l'hydrate de potasse et de l'alcool méthylique pur. On sépare ensuite les acides gras du savon obtenu, d'après la p. 392 et on les lave à fond. Les filtrats réunis sont versés sur un filtre double, en vue de les clarifier complètement, on lave, on neutralise avec de la lessive de potasse et on ajoute encore 10 grammes de potasse caustique dissous dans

300 centimètres cubes d'eau. On ajoute ensuite à froid, en agitant, une solution de permanganate à 5 p. 100, jusqu'à ce que la liqueur soit colorée non plus en vert, mais en bleu ou noirâtre. Après repos d'une 1/2 heure, on ajoute de l'eau oxygénée, en évitant un trop grand excès, de manière à détruire l'excès de permanganate, jusqu'à ce que le liquide qui surnage le précipité soit devenu incolore. On verse dans un ballon d'un litre jusqu'au repère, on en filtre 500 centimètres cubes, que l'on chauffe 1/2 heure à l'ébullition pour détruire l'eau oxygénée, on laisse refroidir à environ 60° et on titre l'acide oxalique avec une solution de permanganate normale décime, en présence d'acide sulfurique.

2 molécules de permanganate correspondent à 1 molécule de glycérine.

Ce procédé ne fournit des résultats exacts qu'en l'absence de combinaisons donnant de l'acide oxalique par oxydation en solution alcaline.

3. *Procédé de Benedikt et Cantor.* — Ce procédé a été adopté dans l'industrie de la glycérine, aussi bien pour la glycérine pure que pour la glycérine brute. Il repose sur la transformation de la glycérine en triacétine par ébullition avec de l'anhydride acétique, et détermination de la triacétine formée au moyen de l'indice de saponification.

La glycérine à examiner est chauffée au réfrigérant à reflux avec 5 parties d'anhydride acétique et 2 parties d'acétate de sodium exempt d'eau, pendant environ une heure et demie. Après refroidissement, on dilue avec 30 parties d'eau, et on chauffe doucement au réfrigérant à reflux, jusqu'à dissolution complète. S'il se produit un précipité floconneux, on filtre. Dans la liqueur filtrée, on neutralise d'abord l'acide acétique, par de la soude normale décime, puis on détermine l'indice de saponification en ajoutant un excès de lessive de soude à 10 p. 100.

S'il s'agit de doser la glycérine dans des graisses, on transforme ces dernières en savons, on sépare les acides gras, on neutralise le filtratum avec un excès de carbonate de baryum et on chauffe au bain-marie, jusqu'à presque complète évaporation de l'eau. Le résidu est épuisé par le mélange alcool-éther, l'extrait est séché à l'exsiccateur et pesé (il n'est pas nécessaire d'attendre jusqu'à poids constant).

La glycérine ainsi obtenue est traitée comme précédemment.

Exemple : prise d'essai 1,324 gramme de glycérine brute :

25 centimètres cubes de lessive neutralisent	60,5 centimètres cubes d'acide HCl norm.
pour neutraliser on a employé.	21,5 * * * *
pour décomposer la triacétine on emploie	39,0 centimètres cubes d'acide HCl norm.

1 centimètre cube d'acide chlorhydrique normal correspond à 0,092 : 3 = 0,03067 gramme de glycérine.

La glycérine brute contient donc :

$$0,03067 \times 39 = 1,1960 \text{ gramme de glycérine ou } 90,3 \text{ p } 100.$$

et la graisse titre :

$$1,196 \times 5 = 5,980 \text{ p. } 100 \text{ de glycérine.}$$

4. Le procédé de A.-A. SHUKOFF et P.-J. SCHESTAKOFF¹ s'est également répandu dans l'industrie. D'après W. LANDSBERGER², les résultats concordent généralement assez bien avec les procédés par extraction et par acétification ; dans certains cas cependant, le procédé par extraction donne des résultats un peu plus élevés.

Les auteurs concentrent au-dessous de 80° jusqu'à sirop épais, ajoutent du sulfate de soude déshydraté et ils épuisent le mélange dans l'appareil de SOXHLET avec de l'acétone. Le dissolvant est ensuite distillé au-dessous de 80° et on pèse la glycérine résiduelle.

La méthode de dosage qui repose sur l'oxydation de la glycérine par le permanganate de potasse en solution acide, et celle de ZEISEL-FANTO³, qui consiste à doser la glycérine sous forme d'iodure d'isopropyle⁴, ne sont pas à recommander, d'après LEWKOWITSCU⁵. — F. SCRULTZE⁶ a obtenu avec ce dernier procédé des résultats meilleurs.

e. Les falsifications des matières premières sont recherchées d'après les indications données p. 342 à 424. Parmi les adultérants pour suif et graisses d'os, on remarque particulièrement l'huile de noix de coco et de palmiste, la stéarine de coton, la stéarine de suint

¹ *Angew. Chem.* 1888, 460.

² *Angew. Chem.* 1905, Heft 8.

³ *Chem. Revue*, 1905, Heft 7.

⁴ *Ztsch. Landw. Versuchswesen in Oesterreich*, 1902

⁵ *Analysis*, I, 314-314.

⁶ *Chem. Ztg.*, 1905, N° 75.

distillée, la résine et la paraffine. Les premières élèvent les indices de saponification et de REICHERT-MEISSL et abaissent l'indice d'iode.

	Indice de saponification	Indice d'iode	Indice de Reichert-Meissl
Suif	192—200	35—46	—
Graisse d'os	191—203	46—56	—
Huile de noix de coco	246—268	8—10	7—8,4
Huile de palmiste	242—255	10—17,5	5—6,8

La stéarine de coton se reconnaît par la réaction d'HALPHEN et la réaction de l'acide nitrique, p. 378 ; la stéarine de suint distillée se reconnaît par les réactions de LIEBERMANN et de HAGER-SALKOWSKI, la résine par la réaction de MORAWSKI. L'épreuve de la phytostérine permet de caractériser nettement les corps gras végétaux (p. 380). L'huile de palme n'est presque jamais falsifiée, une faible addition d'huile de palmiste abaisserait l'indice d'iode et élèverait les indices de saponification et de REICHERT-MEISSL.

III. Examen de la matière des bougies

Les matières prêtes à la fabrication des bougies sont examinées suivant les besoins, au point de vue de la fusion, de la solidification (p. 345), de la teneur en graisse neutre et, lorsque la provenance est inconnue, de la cire de Carnauba, de la paraffine, de la cérésine, etc.

La *graisse neutre* peut être présente, soit par suite d'une saponification incomplète, soit par addition volontaire. On la détermine de la manière la plus exacte par neutralisation et extraction d'après SPITZ et HÖNIG.

La *cire de Carnauba* élève le point de fusion de la stéarine. La présence de cette dernière, ou d'une autre cire se caractérise par la recherche des alcools supérieurs.

La *paraffine* et la *cérésine* se reconnaissent par l'épreuve de la saponification.

Le rapport de l'acide palmitique à l'acide stéarique, qui présente un grand intérêt au point de vue de la structure des bougies, s'évalue d'après le point de fusion (p. 345) et le poids moléculaire (acide stéarique 284, acide palmitique 256).

TABLEAU

Conditions exigées pour les

Matière	Etats	Aspect extérieur	Densité à 15°C
Suif de bœuf	Prusse 1903	Blanc jaunâtre, odeur fraîche et non rance	—
	Bavière 1900	Assez consistant, blanc jaunâtre presque inodore	0,930 — 0,940
	Saxe 1902	—	—
	Württemberg 1904	Solide, blanc autant que possible presque sans odeur ni saveur	0,943-0,953
	Bade 1904		—
	Pays d'Empire 1903	Blanc, odeur fraîche, non rance	—
Bougies	Prusse 1903	Blanc pur, surface unie et brillante, non grasse	—
	Saxe 1902	Blanc pur, surface unie, brillante non écailleuse	—
	Württemberg 1904	Blanc, brillant, dur	1 000 à 11° (?)
	Bade 1904	Blanc, brillant, dur à la température ordinaire	—
La Bavière et les pays d'Empire ne			

L

livraisons de suif et de bougies

Point de fusion en degrés centigr.	Point de solidification en degrés centigr.	Acidité SC* p. 100	Autres propriétés
—	33 40	Tout au plus 1	Pas d'acides minéraux, d'additions étrangères, de peau ni de chair. Soluble sans résidu dans l'éther.
Au-dessus de 45	Au-dessus de 38	Tout au plus 0,35	Suif de bœuf pur, exempt de matières étrangères, impuretés mécaniques, 0,5 p. 100 au maximum.
—	—	0	Pur (de Russie), pas d'additions, limpide à l'état de fusion.
Au-dessus de 42	Au-dessus de 37	Tout au plus 0,43	Suif de bœuf pur, exempt de corps étrangers Impuretés 1 p. 100 au maximum. Pendant la fusion, pas d'écume, pas d'odeur, ni de dépôts. Entièrement soluble dans l'alcool bouillant à 0,822 de densité et dans l'éther.
	Au-dessus de 37 acides gras au-dessus de 43,5		Suif de bœuf pur, sans additions. Impuretés 1 p. 100 au maximum. Complètement soluble dans l'alcool bouillant ou l'éther.
40	—	Tout au plus 1,5 calculé en acide oléique	Suif de bœuf, exempt d'acide minéral ou d'alcali libre, de parties charnues, non grenu. Solution limpide dans l'éther.
Au-dessus de 52	—	Pas d'acide oléique	Les bougies frappées l'une contre l'autre doivent rendre un son clair et sec; absence de graisses neutres (huile de coco, suif, etc) et de paraffine, pendant la combustion ne doivent ni fumer ni couler. Mèche uniforme et solide.
—	—		Stéarine pure, exempte de suif, paraffine, etc. Lorsqu'on frappe les bougies l'une contre l'autre, elles doivent rendre un son clair, sans se briser facilement. Mèche homogène et résistante brûlant sans fumée, avec une flamme claire et immobile, et en se recourbant; la pointe incandescente ne doit pas contenir de cendres ni de carbone. après extinction ne doit rester rouge que pendant quelques secondes. Ne doit pas couler. Longueur sans la pointe 120 millimètres, diamètre 26 millimètres.
Au-dessus de 53	—	—	Acide stéarique pur de toute addition. Paraffine et suif 1 p. 100 au maximum. La mèche doit être bien centrale, uniforme et se consumer d'elle-même.
—	—	—	Un papier frotté sur la surface des bougies ne doit pas paraître grasseux.

contiennent pas de conditions relativement aux bougies.

B. HUILES POUR LAINES

I. Définition générale

Sous le nom *d'huiles d'ensimage* ou d'huiles à laine, on désigne les huiles employées dans le peignage et le filage des laines, pour lubrifier la fibre de laine avant le peignage ou la filature, ou pour imprégner les chiffons avant l'effilochage. On se sert dans ce but d'huiles grasses, d'acide oléique, d'émulsions d'huile et d'acide oléique, avec de faibles quantités d'ammoniaque ou de soude et d'eau, enfin d'huile pour rouge turc et de savon. Dans le cas de laine inférieure, on remplace partiellement les huiles grasses par les huiles minérales. Parmi les huiles d'ensimage de qualités inférieures, on range l'oléine de suint, qui contient beaucoup d'insaponifiable et les huiles minérales dites solubles dans l'eau.

II. Qualités exigées

On exige des huiles d'ensimage les qualités suivantes :

a. Elles doivent s'éliminer facilement au foulon.

b. Elles doivent peu s'échauffer soit pendant le magasinage, soit pendant le travail des fibres lubrifiées.

Les meilleures huiles d'ensimage sont les huiles grasses non siccatives, telles l'huile d'olive, l'huile de lard et l'huile d'os. L'acide oléique ou oléine s'élimine facilement au foulon, mais il a l'inconvénient d'attaquer les peignes des machines, et de produire des taches sur le tissu.

Les huiles minérales, la résine et l'huile de résine ne s'éliminent que très difficilement au foulon, d'où des taches et des rayures fréquentes. Il en est de même pour les huiles grasses siccatives et demi-siccatives, qui ont en outre l'inconvénient de s'enflammer spontanément ou de s'échauffer pendant le travail sur les machines à peigner et à carder jusqu'à détériorer la fibre. Les huiles minérales, bien que ne s'enflammant pas spontanément, facilitent la propagation du feu, en cas d'incendie. Suivant leur danger d'inflammation, les Compagnies d'assurance contre l'incendie divisent les huiles d'ensimage en plusieurs classes. Les huiles minérales et les huiles grasses

siccatives et non siccatives sont soumises aux primes les plus élevées. Dans les mélanges d'huile grasse et d'huile insaponifiable, la prime s'élève avec la teneur en insaponifiable. Les huiles grasses non siccatives ne supportent pas de prime spéciale.

III. Détermination du danger d'inflammation.

D'après ce qui précède, on voit que l'analyse porte surtout sur la composition et le danger d'inflammation. La première recherche s'effectue d'après les p. 371 et 479 (oléine). Pour le danger d'inflammation, on détermine d'abord le point d'inflammabilité d'après la p. 182; puis, par exemple, en Angleterre, l'élévation de température qui se produit dans l'oxydation spontanée de l'huile disséminée sur du coton. Pour ce dernier examen, l'appareil de MACKAY, représenté fig. 130, a donné de bons résultats ¹.

Cet appareil se compose essentiellement d'un bain d'air en métal L, fermé par un couvercle, à travers lequel passe un thermomètre. Deux tubes A et B traversent le couvercle et servent pour l'entrée et la sortie de l'air. Au milieu du bain d'air se trouve un cylindre en toile métallique C, dans lequel on introduit 7 grammes de coton imprégné au préalable avec 14 grammes d'huile dans une capsule de porcelaine. Le réservoir du thermomètre doit se trouver au centre du coton et de manière que le trait rouge soit visible. L'espace annulaire W est rempli d'eau que l'on porte à l'ébullition après avoir chargé le cylindre et mis le couvercle en place.

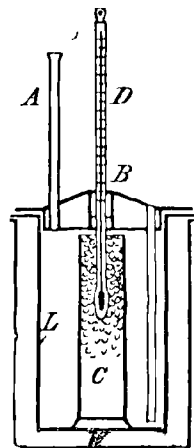


Fig. 130. — Appareil de Mackey.

Après 1 heure d'une vive ébullition, on observe la température; il est nécessaire que l'humidité soit éliminée avec le plus grand soin. Si au bout d'une heure la température indiquée par le thermomètre dépasse 100°, on doit considérer l'huile comme présentant des dangers d'incendie. Dans le cas d'huile très dangereuse, la température monte rapidement à 200°, dans l'espace de 45 minutes. Dès

¹ *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1896, 99. — Chez RAYNOLDS et BRAUNSON, Leeds (Angleterre).

que la température dépasse 150°, il est prudent de retirer le thermomètre, car le coton huilé s'enflamme alors facilement.

Le tableau suivant donne un certain nombre d'élévations de température observées par MACKAY.

Substance	Température en degrés centigr. après		
	1 heure	1 h. 15 m.	1 h. 30 m.
9 huiles de coton (1)	112—139	177—242	194—282
8 huiles d'olive	97—99	100—102	101—104
4 oléines.	98—103	99—115	100—102 (191)
Mélange de 50 % d'huile de coton et 50 % d'huile d'olive	102	117	—
Mélange de 25 % d'huile de coton et 75 % d'huile d'olive	99	106	112
Mélange de 20 % d'huile de coton et 80 % d'huile d'olive	99	102	105

Comme la méthode décrite ne donne que des valeurs comparatives, les prescriptions doivent être suivies minutieusement. Il est bon d'examiner comparativement de l'huile d'olive et de l'huile de coton pures, comme types d'huiles sans danger et d'huile dangereuse.

IV. Examen spécial des oléines commerciales de matières grasses

Les oléines de matières grasses ont une coloration variant du jaune au brun foncé, elles sont limpides ou légèrement troubles; elles sont formées principalement d'acide oléique, avec de faibles quantités d'acides très éloignés de la saturation, des quantités variables d'acides gras solides, et de corps gras neutres ou de lactones. L'oléine de distillation (différence avec l'oléine de saponification) (voy. p. 458) contient en outre fréquemment de l'acide isoléique, et 3 à 10 p. 100 d'hydrocarbures formés pendant la distillation.

Les oléines sont employées comme matières premières dans la

¹ Il est évident que l'huile de lin et l'huile de maïs s'enflammeraient spontanément beaucoup plus tôt.

fabrication des savons, pour lubrifier la laine avant le filage, ainsi que pour la production d'huiles solubles.

L'examen technique porte principalement sur la teneur en graisse neutre et en hydrocarbure, et dans certains cas aussi sur la teneur en acides gras solides.

Hydrocarbures. — L'essai qualitatif (p. 372) laisse souvent dans l'incertitude, car les composés naturels insaponifiables de l'oléine de distillation sont fortement non saturés et par suite notablement solubles dans la solution alcoolique de savon.

On reconnaîtra plus sûrement de petites quantités de ces carbures en saponifiant 20 grammes d'oléine et pratiquant ensuite un épuisement à l'éther de pétrole. On obtient ainsi des composés de même apparence que l'huile minérale, parfois partiellement solidifiés par suite d'une séparation de paraffine, mais qui se distinguent d'une addition volontaire d'huile minérale par un indice d'iode élevé (62 à 69), par l'action sur la lumière polarisée ($\alpha_D = 4^{\circ},8$ à $+ 9^{\circ},6$), et par la réaction colorée avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique ¹.

La graisse neutre peut se calculer d'après l'indice d'éther de l'oléine.

Les acides gras solides sont déterminés d'après VARRENTRAP (p. 335).

Les acides liquides fortement non saturés, qui rendent l'oléine impropre à l'ensimage, se reconnaissent à l'indice d'iode et d'après la p. 337.

V. Oléines de suint

a. Définition et propriétés. — Les oléines de suint s'obtiennent par distillation du suint brut avec de la vapeur d'eau surchauffée, et séparation des parties solides de la distillation par expression à froid.

La coloration des oléines de suint varie du jaune au brun rouge, avec une fluorescence verte ou bleue; elles conservent une odeur de suint. La densité est généralement comprise entre 0,90 et 0,91. La réaction de HAGER-SALKOWSKI est caractéristique pour l'oléine de suint (coloration rouge sang par agitation d'une solution chloroformique de l'huile avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide se

¹ MARCUSSE, *Chem. Revue*, 1905, p. 2.

dépense avec une fluorescence vert foncé et il en est de même de la réaction de LIEBERMANN (l'extrait de l'huile par l'anhydride acétique est additionné d'une goutte d'acide sulfurique concentré, la coloration rose pâle au début passe rapidement au vert foncé).

Les éléments naturels de l'oléine de suint sont des acides gras libres, des carbures non saturés (10 à 53 p. 100), de petites quantités d'éthers non décomposés et d'alcool supérieurs libres.

Les oléines de suint sont employées comme huiles d'ensilage de qualité inférieure, et pour la préparation de graisses consistantes pour machines.

b. Examen. — La valeur d'une oléine de suint dépend essentiellement de sa teneur en matières saponifiables. Les composés insaponifiables sont très difficiles à éliminer de la laine par lavage, la fréquence des stries et des taches croît avec la proportion de l'insaponifiable.

1. Détermination de l'insaponifiable. — On chauffe au tube fermé 3 grammes d'oléine avec 25 centimètres cubes de soude demi normale pendant 3 heures à environ 105° (bain d'eau salée). L'insaponifiable est épuisé par la méthode de SPITZ et HÖNIG (p. 227), et l'extrait est traité à l'ébullition au réfrigérant à reflux, avec un volume double d'anhydride acétique, pendant 2 heures, afin de séparer les alcools supérieurs. Les parties insolubles dans l'anhydride acétique ont, après lavage à l'eau chaude, complètement l'apparence d'huiles minérales légères, mais elles s'en distinguent comme il suit :

2. Réactions des hydrocarbures insaponifiables des oléines de suint. — α . Ils donnent les réactions de LIEBERMANN et de HAGER-SALKOWSKI avec une grande netteté.

β . Ils possèdent un fort pouvoir rotatoire, $\alpha_D + 18$ à $+ 28^\circ$.

γ . Ils absorbent une forte proportion d'iode. Indice d'iode : 60 à 80.

Une addition d'huile minérale se reconnaît donc à l'abaissement du pouvoir rotatoire et de l'indice d'iode des hydrocarbures insaponifiables de l'oléine de suint. La solubilité dans l'alcool de ces hydrocarbures insaponifiables correspond à peu près à celle d'huiles minérales. L'indice de réfraction de ces matières solubles ou insolubles dans l'alcool, est également compris dans les limites corres-

pondantes données pour les huiles minérales de graissage. Par suite, l'huile de résine est facile à caractériser par l'élévation de sa solubilité dans l'alcool et par le fort indice de réfraction de cette solution.

La *résine*, ajoutée parfois frauduleusement, se reconnaît qualitativement, d'après MORAWSKI (les acides gras purs de l'oléine, débarrassés de l'insaponifiable, ne réagissent pas avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique), et quantitativement d'après la p. 204.

G. SAVONS

I. Technologie

Les *savons mous*, nommés aussi « *savons gras* », sont des savons de potasse ; on les obtient par ébullition des corps gras avec une lessive de potasse caustique ou d'acides gras avec la potasse. Ils contiennent encore toute la glycérine séparée, un excès de corps gras ou d'alcali, des sels et autres impuretés provenant des matières premières. L'apparence grenue des savons mous, qui est généralement préférée, est due à la cristallisation de stéarinate et palmitate de potassium.

Les *savons durs* ou *de soude* s'obtiennent par ébullition du corps gras avec la soude caustique ou des acides gras avec le carbonate de soude ; on les sépare le plus souvent, par salage, de l'eau mère riche en glycérine. Dans certains cas on supprime le salage, par exemple, pour les savons solidifiés en gelée ; ces savons contiennent plus d'eau que les savons à grains, lesquels ont en général une teneur en eau de 10 à 30 p. 100.

II. Examen

Pour l'examen des savons, on prélève un bon échantillon moyen de la partie interne du savon, car les couches superficielles se dessèchent plus rapidement.

a. Teneur en eau. — On mélange 5 grammes de savon avec 15 grammes de sable calciné, on chauffe 1 heure à 60-70° et on sèche ensuite à 100-105° jusqu'à poids constant. La perte de poids

HOLDE. — Analyse des huiles.

31

du savon représente la teneur en eau, à la condition qu'il n'y ait pas d'autres matières volatiles, comme l'essence de térébenthine ou la benzine. Dans ce dernier cas, on détermine l'eau d'après MARCUSSE (p. 10) ou bien par différence.

b. Matière grasse totale. — On chauffe un poids connu de savon, par exemple 5 grammes, avec un volume connu d'acide sulfurique demi-normal en excès pour séparer les acides gras, et, après élimination par lavage de l'acide minéral, on les pèse. En présence de savon de beurre de coco ou d'huile de palme, on doit tenir compte des acides solubles dans l'eau. Dans ce dernier cas, après addition de l'acide sulfurique, on ajoute du sel de cusine et on obtient ainsi les acides solubles en même temps que les insolubles.

c. Alkali total. — Dans la solution sulfurique obtenue en *b* on titre l'excès d'acide avec de la soude normale décime. D'après la quantité d'acide employée pour décomposer le savon, on déduit l'alkali total, on calcule en Na_2O pour les savons durs et en K_2O pour les savons mous.

d. Alkali libre. — L'excès d'alkali doit être évité non seulement dans les savons de toilette et les savons de ménage, mais aussi dans les savons servant au lavage de la laine et surtout de la soie, car l'alkali libre détruit la surface de la fibre et en même temps son brillant.

1. Procédé simple de détermination de l'alkali. — On dissout 5 grammes de savon dans 100 centimètres cubes d'alcool absolu. S'il se produit une coloration rouge en présence de phénolphtaléine, on filtre s'il y a un résidu insoluble et on titre le filtratum avec de l'acide chlorhydrique demi-normal.

2. Titrage exact de l'alkali libre. — D'après HEERMANN¹, le procédé précédent donne des résultats incertains, lorsque la quantité d'alkali libre est très faible, et qu'il est indispensable, comme c'est le cas dans la teinture de la soie, d'en connaître la teneur d'une manière exacte. L'incertitude des résultats est due à l'insuffisance de la sen-

¹ Chem. Zeitung, 1904, 53.

sibilité de l'indicateur, la phénolphtaléine, dans une solution alcoolique de savon. Pour éviter cet inconvénient, HEERMANN procède de la manière suivante :

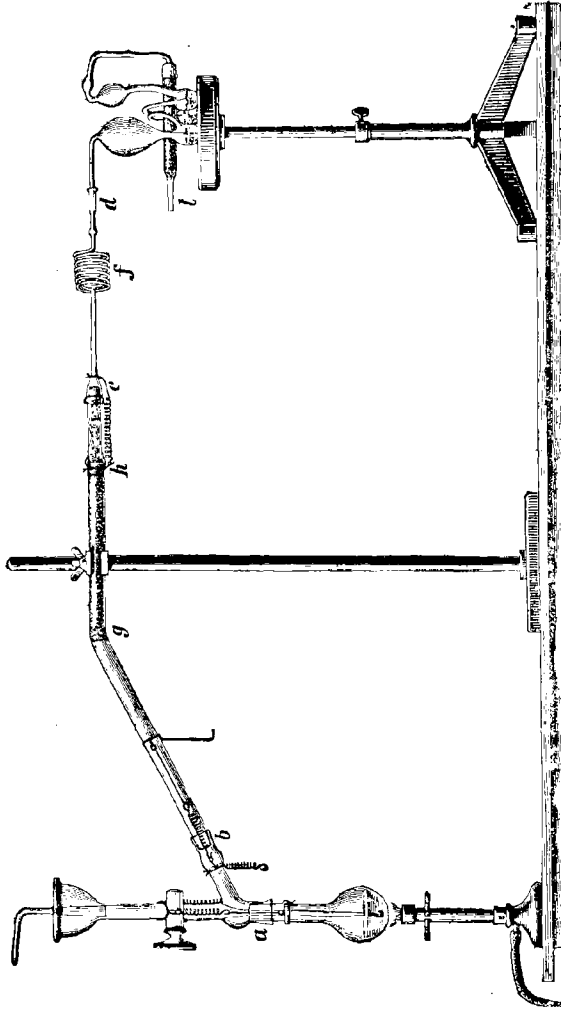


Fig. 131. — Appareil de Finkener pour le dosage de l'acide carbonique.

Suivant le degré d'alcalinité, on dissout de 5 à 10 grammes de savon dans environ 250 centimètres cubes d'eau distillée fraîchement bouillie, additionnée de 10 à 15 centimètres cubes de chlorure de baryum à 30 p. 100 (neutre). Le précipité de savon barytique, accompagné éventuellement de carbonate de baryum, est filtré et lavé à fond. La liqueur filtrée est titrée avec de l'acide chlorhydrique normal

TABLEAU LII
Conditions exigées par les chemins de fer pour les livraisons de savons

Produits	Etats	Aspect extérieur	Teneur en acides gras p. 100	Autres propriétés
	Prusse 1903	Clair et transparent, sans odeur	Minimum 40	(Savon brun ou vert), absence d'acide silicique, de silicates, d'argile, d'amidon, de matières étrangères; assez solide pour ne pas s'étirer à 25°. Les huiles de poisson et les graisses odorantes ne doivent pas être employées dans la fabrication. L'addition de résine est tolérée jusqu'à une teneur de 5 p. 100 du corps gras employé.
Savon gras.	Bavière 1900	Brun clair, transparent sur les bords. Consistance même en été, encore très pâteuse	Minimum 35	Savon d'huile pur, sans résine, ni matières corrosives, ni charges, doit convenir au savonnage et au graissage. Teneurs maximum : eau 45 p. 100, cendres (potasse) 10 p. 100, impuretés 3,85 p. 100. Absence de graisses insaponifiables et d'alcali libre. Pendant le savonnage, il ne doit pas se produire de fluidification partielle.
	Saxe 1902	Pâte très visqueuse	—	Doit provenir d'huile de lin, sans matières nuisibles avec une teneur en corps gras d'au moins 45 p. 100.
	Wurtemberg 1904	Épais, visqueux, brun clair, translucide sur les bords	Minimum 35	Savon d'huile pur sans résine, ni substances corrosives, amidon, oxydes alcalino-terreux. Doit convenir au lavage et au graissage; dans l'eau tiède il doit donner un mélange homogène. Absence de matières colorantes, d'huiles minérales et de graisses insaponifiables. Teneur en cendres (non compris l'alcali combiné), au-dessous de 5 p. 100. Traces d'alcali libre.

Savon gras.	Bade 1904	Epais, visqueux, brun clair, translucide sur les bords	Minimum 35	Savon d'huile pur, sans résine, ni matières étrangères ou charges; absence d'huile ou de graisse minérale; alcali libre en très petite quantité. Pendant le maga- sinage il ne doit pas se séparer de partie liquide. Teneur en cendres moindre de 5 p. 100.
	Alsace-Lorraine 1903	Clair et transparent, sans odeur désagréable	Minimum 60	Savon d'huile de lin sans addition d'huile de poisson, de résine, etc. Absence d'impuretés, d'additions et de matières colorantes. Ne doit pas se décomposer pen- dant le magasinage ni se liquéfier. Ne doit pas être fabriqué avec de vieilles huiles rances. Teneur en alcali 8 p. 100.
	Prusse 1904	Ne doit pas posséder d'odeur désagréable, ni être parfumé artificiellement	Minimum 40	Doit être neutre. Absence de résine, d'acide silicique, de silicate, d'argile, d'amidon et autres additions. Doit mousser abondamment au lavage. Doit être sec; exposé durant 5 jours dans l'air à 20°, il doit perdre au maximum 5 p. 100 du poids initial.
	Wurtemberg 1904	—	60	Pur, exempt de résine, d'acide silicique et autres impu- retés. La teneur en eau ne doit pas dépasser 25 p. 100.
	Bade 1904	Doit être solide, non gras et d'une couleur pas trop sombre	Minimum 69	Absence de charge, de matières étrangères et de corps gras insaponifiables, traces d'alcali libre. Teneur en eau 30 p. 100 au maximum. Pas de savon d'oléine, ni de résine.
	Alsace-Lorraine 1903	Non gras et blanc, dur	Minimum 65	Savon neutre, exempt d'impuretés et bien débarrassé du sel; 7,5 de sodium, 25 p. 100 d'eau au maximum, pas de soude ni d'acides gras libres.
La Bavière et la Saxe ne font aucune condition sur le savon blanc.				
Savon blanc (Savon à grains)				

décime, en présence de phénolphtaléine. Un excès de chlorure de baryum n'est pas nuisible.

e. Carbonate alcalin. — En règle générale, il suffit de dissoudre dans l'eau le résidu de la filtration obtenue en d_1 , de titrer avec de l'acide chlorhydrique demi-normal et de calculer la teneur en carbonate d'après la consommation d'acide chlorhydrique. Si en dehors du carbonate alcalin d'autres bases sont présentes, on dosera l'acide carbonique avec l'appareil de FINKNER (fig. 131)¹.

f. Alkali combiné aux acides gras. — On neutralise une partie aliquote des acides gras séparés d'après b , au moyen d'une lessive de soude normale décime. D'après la consommation de soude, on calcule combien il faut d'alcali pour saturer la totalité des acides gras. Ce titrage peut servir en même temps à la détermination du poids moléculaire des acides gras (p. 382).

g. Acide gras libre. — L'acide gras libre se détermine, dans le cas où il n'y a pas d'alcali libre, par titrage de la solution de savon obtenue en d_1 , avec de la soude normale décime.

h. Nature du corps gras fondamental. — Les acides gras totaux obtenus d'après b sont examinés suivant la page 374. S'il existe une graisse neutre ou des matières insaponifiables, on les sépare directement de la solution de savon par agitation avec de l'éther éthylique. Pour fixer l'origine végétale ou animale du corps gras, dans les cas où les valeurs trouvées pour les constantes ne permettent pas de conclure, il est nécessaire de séparer les alcools supérieurs (cholestérine ou phytostérine). Dans ce but, on dissout dans 1 litre d'eau 50 à 100 grammes de savon (suivant la teneur en eau), la solution est agitée 3 fois avec 400 centimètres cubes d'éther éthylique. La cholestérine brute obtenue est examinée d'après la p. 384.

La recherche de la résine s'effectue, qualitativement d'après la réaction de MORAWSKI, quantitativement d'après la p. 204.

i. Additions de matières minérales. — Les additions de borax, de verre soluble, de sel marin, d'argile, de craie, etc. sont recherchées

¹ *Mitteilungen*, 1889, 156.

par dissolution du savon sec dans l'alcool absolu ; on les caractérise ensuite comme à l'ordinaire.

k. Additions de matières organiques. — *Le sucre* est caractérisé au polarimètre, après traitement de la solution aqueuse par l'acétate de plomb et le carbonate de soude ; ou bien après inversion, par la liqueur de FENLING.

L'amidon est caractérisé par la réaction de l'iode.

La gélatine par la précipitation au moyen du tanin.

La glycérine d'après la p. 470.

L'alcool est reconnu par la réaction de l'iodoforme ; après acidification avec l'acide phosphorique et distillation, le dosage s'effectue par la prise de la densité du distillatum.

Pour doser *l'acide phénique* et les *phénols homologues*, on dissout 100 grammes de savon dans l'eau chaude, et on ajoute de la lessive de soude à 10 p. 100 jusqu'à neutralisation. On élimine avec l'éther éthylique les hydrocarbures qui peuvent être présents. On traite le liquide alcalin avec une solution concentrée de chlorure de sodium, on lave le savon précipité avec de l'eau salée, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à un faible volume. On fait passer dans une éprouvette graduée et on ajoute du sel marin solide, jusqu'à ce qu'une petite quantité reste indissoute. On acidifie alors par l'acide sulfurique et on lit le volume de l'acide phénique ou des phénols séparés¹.

D. POUDRE DE SAVON

Le savon est employé à différents usages est présenté sous la forme de poudre ; mais il est alors fréquemment additionné de matières étrangères ou charges, comme le verre soluble, la soude, etc. La marche des essais à exécuter pour analyser une poudre de savon sera à peu près celle de l'exemple suivant :

1. Caractères extérieurs et analyse qualitative. — Soluble dans l'eau, sauf de faibles quantités de sable, fibre, etc. La solution contenait principalement de la soude, et, comme le montra la séparation d'acide silicique et de petites quantités d'acide gras, à la suite de

¹ Voy. aussi E. SCHMIDT, *Pharm. Chemiè*, 1893, 913.

l'addition d'un acide minéral, du silicate de soude et peu de savon. Absence de métaux lourds ou alcalino-terreux. Absence de potassium démontrée par la réaction négative avec PtCl_4 . Présence d'acides carbonique, silicique, et d'acides gras.

2. *Teneur en eau.* — La poudre pesée est séchée à 100° : on trouve 21,7 p. 100.

3. *Matières non solubles dans l'eau* (sable fin, etc.). 1,5 p. 100.

4. *Acide silicique* dans la liqueur filtrée, après évaporation avec HCl et dessiccation à 130° 11 p. 100.

5. *Dosage du savon.* — La poudre de savon séchée et pesée est épuisée par l'alcool absolu à chaud. La solution est filtrée et évaporée. 8 p. 100.

6. *Détermination du carbonate de soude*, par dosage de l'acide carbonique d'après GEISSLER, $\text{CO}_2 \text{Na}^2$ 42 p. 100.

7. *Détermination de la quantité de soude combinée à l'acide silicique.* — Dans la liqueur filtrée provenant du dosage de la silice, on détermine la quantité totale du sodium en évaporant le liquide avec de l'acide sulfurique ; le sodium ainsi obtenu sous forme de Na^2SO_4 fut ensuite calculé à l'état de Na_2O . On retranche de l'oxyde de sodium la proportion correspondant au CO_2Na^2 et aux 8 p. 100 de savon, le reste de Na_2O fut combiné à la silice. Le calcul a donné pour le silicate de sodium 26 p. 100.

Si on calcule le SiO_2Na^2 d'après les 11 p. 100 de silice obtenue à l'analyse, on trouve une quantité de silicate de sodium un peu plus faible, mais il faut considérer que le rapport de Si_2O à Na_2O est variable dans le verre soluble.

E. HUILE POUR ROUGE TURC

I. Technologie

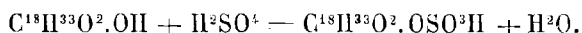
L'huile pour rouge turc se prépare en traitant l'huile de ricin par l'acide sulfurique concentré à une température inférieure à 33° ; après élimination de l'excès d'acide sulfurique par lavage à l'eau et

avec une solution de sel de Glauber, on ajoute de l'ammoniaque aqueuse ou une solution de carbonate de soude jusqu'à ce qu'une prise d'essai forme une émulsion complète avec l'eau. Dans certains cas, on neutralise complètement ; on obtient ainsi une huile épaisse, offrant une coloration variant du jaune au brun jaune, qui, suivant la teneur en alcali, donne avec l'eau une solution claire ou une émulsion. On l'emploie dans la teinture et l'impression du coton avec l'alizarine.

II. Composition

Les principaux éléments sont des sels alcalins de l'acide ricinoléique et de l'acide sulforicinoléique, avec lesquels on rencontre le plus souvent un peu de graisses neutres et peut-être de l'anhydride de l'acide ricinoléique.

L'acide sulforicinoléique se forme par la combinaison de l'acide ricinoléique de l'huile de ricin, avec l'acide sulfurique, d'après l'équation.



Il est miscible à l'eau en toutes proportions ; la solution aqueuse mousse comme une solution de savon. Le sel marin, les acides étendus sulfurique ou chlorhydrique, précipitent l'acide de la solution aqueuse sous forme d'huile lourde (poids spécifique >1). Par ébullition avec l'eau ou les alcalis, l'acide sulforicinoléique est peu ou pas attaqué, les acides minéraux étendus au contraire le décomposent. L'*acide ricinoléique* ne se dissout pas dans l'eau, son poids spécifique est plus petit que 1.

Les acides séparables d'une huile pour rouge sont d'autant plus lourds que la sulfuration de l'huile de ricin employée a été poussée plus loin. Agités avec l'eau, ils donnent une émulsion laiteuse durable, comme les huiles minérales dites solubles dans l'eau. Par agitation de l'émulsion avec de l'éther éthylique, on peut extraire l'acide ricinoléique, qui est la cause du trouble.

Les huiles pour rouge turc, préparées par sulfuration de l'huile d'olive, de l'huile d'arachides, de l'huile de coton et de l'acide oléique, sont généralement considérées comme étant de qualité inférieure.

III. Examen

L'analyse commerciale de l'huile pour rouge turc comprend un essai préliminaire (solubilité et essai de teinture) et l'essai chimique proprement dit.

a. Solubilité. — La prise d'essai doit donner une solution claire dans peu d'eau chaude ; après addition de 10 volumes d'eau, on doit obtenir une émulsion durable. On doit choisir comme terme de comparaison une huile bien connue, par exemple, l'huile de JAVAL. Les deux essais doivent avoir une réaction faiblement acide au tournesol, sinon on acidifiera avec de l'acide acétique.

Les huiles de bonne qualité sont complètement solubles dans l'ammoniaque étendue, les solutions restent claires par addition de beaucoup d'eau.

b. Essai de teinture. — Examen important qui ne donne de bons résultats qu'entre des mains exercées. On imprègne le coton avec une solution neutre, très faiblement ammoniacale de 1 partie d'huile dans 10 à 20 parties d'eau, on sèche, on mordance faiblement avec l'acétate d'alumine et on teint en alizarine, ou bien on imprime un rose vapeur et on termine la teinture de la manière habituelle par savonnage, avivage, etc. Pour la comparaison, on emploie une huile de qualité connue.

c. Matière grasse totale. — C'est de la *teneur en matière grasse totale* que dépend surtout la valeur d'une huile pour rouge turc. On comprend sous cette dénomination les acides gras contenus primitivement dans l'huile et les oxyacides gras séparables des acides gras sulfonés par chauffage avec des acides minéraux, ainsi que les corps gras neutres.

1. Détermination d'après Benedikt. — On dissout 4 grammes d'huile dans 20 centimètres cubes d'eau, en ajoutant au besoin un peu d'ammoniaque jusqu'à faible réaction alcaline, on additionne de 13 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué de son volume d'eau et on porte à une douce ébullition, jusqu'à séparation complète des matières grasses. Après refroidissement, on reprend par l'éther, on lave pour éliminer l'acide minéral, on distille l'éther et on pèse.

2. Détermination d'après Finster. — On verse une solution de 30 grammes d'huile dans 50 centimètres cubes d'eau, dans un petit ballon d'environ 200 centimètres cubes de capacité, dont le col allongé est divisé en $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{10}$ de centimètres cubes. On rince avec de l'eau en complétant de manière à avoir un volume total de 100 centimètres cubes et après addition de 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 65 p. 100, on porte à l'ébullition. Lorsque la couche de matière grasse est complètement claire et transparente, on ajoute peu à peu une solution chaude et saturée de sel marin ou de sel de Glauber, jusqu'à ce que la couche grasse soit montée dans le col, on lit le volume au bout d'une $\frac{1}{2}$ heure.

D'après le nombre de centimètres cubes lu, on obtient la teneur p. 100 en matière grasse totale, en multipliant ce nombre par la densité moyenne (0,945) de la couche huileuse et ensuite par 3,33 (0,33. 0,945). Le désavantage de ce procédé réside dans la difficulté de séparer la couche grasse du liquide aqueux, d'où des différences qui peuvent aller jusqu'à 1 p. 100.

d. Nature de l'huile. — On détermine l'indice d'iode et l'indice d'acétyle de la matière grasse totale obtenue d'après c. L'huile pour rouge est pure, si le premier n'est pas notablement inférieur à 70 et le dernier égal ou supérieur à 140 (Lewkowitzsch donne 125 comme limite inférieure).

Pour les essais très précis, on procédera de la manière suivante :

e. Graisse neutre. — On dissout 30 grammes d'huile dans 50 centimètres cubes d'eau, on ajoute 20 centimètres cubes d'ammoniaque, 30 centimètres cubes de glycérine, et on agite à deux reprises avec 100 centimètres cubes d'éther éthylique. La solution étherée est lavée à l'eau avant d'être distillée, le résidu est séché à 100°, puis pesé.

f. Acides gras sulfonés. — D'après HERBIG, on fait bouillir au réfrigérant à reflux 4 grammes d'huile avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (1,5), en agitant fréquemment, jusqu'à ce que les couches huileuses et aqueuses soient complètement éclaircies (35 à 40 min.). Après refroidissement, la couche grasse est reprise par l'éther éthylique et on lave à l'eau pour éliminer les acides minéraux.

Dans les eaux de lavage réunies à la couche aqueuse, on dose l'acide sulfurique à l'état de chlorure de baryum; de ce dernier, on retranche l'acide sulfurique trouvé en *h* et le reste est transformé en acide sulforicinoléique. 80 parties d'acide sulfurique correspondent à 387 parties d'acide sulforicinoléique.

g. Ammoniaque et sonde. — On traite une solution étherée de 10 grammes d'huile avec de l'acide sulfurique étendu, et l'extrait est traité comme à l'ordinaire (voy. p. 279).

h. Acide sulfurique combiné à un alcali. — On agite à plusieurs reprises 10 grammes d'huile en solution étherée avec quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de sel marin. On réunit les extraits on les étend convenablement et on y dose l'acide sulfurique par les procédés connus.

Résultats d'analyse d'une huile pour rouge turc, reconnue excellente.

Partie soluble dans l'eau	9,5 p. 100
Partie insoluble } graisse neutre	1,3 »
	acides gras
Matière grasse totale.	58,0 p. 100
Ammoniaque.	1,8 »
Acide sulfurique total	4,6 »

F. HUILE DE LIN CUITE ET VERNIS

I. Préparation des vernis à l'huile de lin

a. Par cuisson prolongée à 200–260° d'huile de lin en présence de combinaisons minérales de plomb ou de manganèse (litharge, minium, oxy et peroxyhydrate de manganèse, bioxyde de manganèse, borate de manganèse).

b. Par le procédé dit «à froid», en dissolvant de 1 à 3 p. 100 de combinaisons organiques de plomb ou de manganèse (résinates ou linoléates de Pb ou Mn) dans l'huile de lin à 120–150°, avec insufflation simultanée d'un courant d'air. Les sels précédents, résinates ou linoléates, dissous dans l'essence de térébenthine, sont également incorporés à froid dans l'huile de lin.

c. Par l'action de l'oxygène dégagé électriquement sur l'huile de lin chauffée, on obtient le « vernis ozonisé » exempt de siccatif.

II. Examen

Le vernis à l'huile de lin est souvent falsifié avec de la résine, de l'huile de résine, de l'huile minérale, des huiles de poisson et autres huiles. Les essais importants sont les suivants :

a. **Siccativité.** — 1 goutte de vernis est écrasée sur une plaque de verre de 5×10 centimètres. Un bon vernis est pris au bout de 12 heures, souvent encore un peu gluant, mais il est complètement sec au bout de 24 heures. Le manque de siccativité fait supposer la présence d'adultérants ou d'huile de lin non modifiée.

b. **Poids spécifique.** — Il s'élève à 0,935—0,948. La présence d'huile minérale, d'huile de poisson et d'autres huiles grasses abaissent la densité; l'huile de résine l'élève au contraire. Les vernis gras très épais atteignent la densité de 0,989.

c. **Les indices d'iode** de 130 à 173 sont les nombres les plus fréquents. L'indice d'iode est d'autant plus bas que l'huile a été portée à une température plus élevée et pendant un temps plus long, et que l'oxygène a agi plus longtemps. Un indice d'iode faible correspond le plus souvent à une couleur foncée. Les vernis « préparés à froid » ont généralement des indices d'iode élevés avec une couleur claire. Les vernis épaissis par cuisson ont souvent un indice d'iode pouvant atteindre jusqu'à 70.

d. **Indice de saponification.** — Il est égal à 190—193, comme celui de l'huile de lin elle-même.

e. **Insaponifiable.** — La teneur naturelle de l'huile de lin en insaponifiable, environ 1 p. 100, ne s'élève pas par la cuisson du vernis. La présence d'une huile insaponifiable se reconnaît qualitativement d'après la p. 372 et quantitativement d'après la p. 226. La recherche qualitative de l'huile de résine par la réaction de MORAWSKI, ou par agitation avec l'acide sulfurique à 1,62 de densité, n'est pas sûre car les vernis purs donnent aussi ces réactions.

Indépendamment de l'huile de résine et des huiles minérales, on ajoute parfois aux vernis de l'essence de térébenthine pure ou « brève tée » (mélange de benzine ou de pétrole avec un peu de térébenthine). Dans ce cas, on trouvera par la méthode de SERTZ et HÖNG une quantité trop faible d'insaponifiable par suite de l'évaporation. Mais on peut calculer la valeur exacte à l'aide de l'indice de saponification. En outre, la partie volatile de l'huile peut s'obtenir par distillation soit à feu nu, soit avec la vapeur d'eau. Dans le distillatum, on reconnaît la présence de l'essence de térébenthine ou de la benzine à l'odeur, au pouvoir rotatoire, à l'absorption du brome, ainsi que par la formation du nitroschlorure de pinène, par traitement avec le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique.

f. Teneur en siccatif. — Pour obtenir la base du savon, on agite une solution éthérée de l'huile avec de l'acide azotique étendu et on analyse la liqueur acide. La détermination quantitative n'a généralement pas lieu.

Si la quantité de siccatif doit être dosée, on prend une solution de 20 grammes d'huile dans 50 centimètres cubes de benzine, on ajoute 30 centimètres cubes d'eau et de l'orange de méthyle. On y laisse couler goutte à goutte, à chaud et en agitant, de l'acide chlorhydrique demi-normal, jusqu'à ce que la couche aqueuse se colore en rose. D'après la quantité d'acide chlorhydrique et connaissant la base du savon, on peut calculer la quantité de siccatif. On prend comme poids moléculaire de l'acide résinique 346 (acide monobasique).

g. Acide libre. — Cette détermination doit se faire conjointement avec la détermination de la siccativité.

La solution dans la benzine décomposée par l'acide chlorhydrique est lavée à l'eau jusqu'à ce qu'elle soit complètement exempte d'acide minéral et elle est ensuite titrée, comme à l'ordinaire. Du volume de lessive de soude employée on retranche autant de centimètres cubes qu'il y a eu d'acide chlorhydrique employé pour la détermination du siccatif. Le reste de la soude correspond aux acides libres. En titrant directement l'huile, on peut commettre des erreurs, car la solution de soude se combine non seulement aux acides libres, mais décompose également le siccatif.

h. Résine. — On peut retrouver de petites quantités de résine

dans un grand nombre de vernis, notamment dans ceux qui sont préparés avec des résinates, par extraction avec de l'alcool à 70 p. 100, d'après la p. 205. On ne doit supposer une falsification à l'aide de résine que lorsque cet essai en montre une quantité élevée. Une grande quantité de résine se reconnaît également par la détermination des acides. Les vernis exempts de résine ont rarement un indice d'acide supérieur à 12, le plus souvent il est inférieur à 7. La résine libre élève notablement l'indice d'acide. Pour la détermination quantitative voy. p. 205.

Exemple : Un vernis acheté comme « huile de lin cuite » a été donné à l'analyse dans le but de savoir s'il était constitué par de l'huile de lin cuite ou crue, et exempt d'impuretés.

Les résultats sont les suivants :

Aspect extérieur : très liquide, trouble, jaune brun, odeur de vernis à l'huile de lin pure.

Densité à 15° : 0,9376.

Huiles insaponifiables : néant.

Contient de l'eau, qui occasionne le trouble. Chauffé au bain-marie, le vernis devient limpide et reste tel après refroidissement.

Indice d'iode (d'après WALLER) : 166. *Indice de saponification* : 197.

Addition de siccatif : environ 2 p. 100 de résinate de plomb et manganèse.

Essai de siccativité : dessiccation, au bout de 15 heures, à la température ordinaire (comme les bons vernis à l'huile de lin) ; au bout de 2 heures, à la température de 50°, réduction en une pellicule solide, non poisseuse.

Conclusion : Vernis à l'huile de lin obtenu avec 2 p. 100 de résinate de plomb et de manganèse et un chauffage modéré (*vernis non cuit*).

Pas d'additions étrangères.

Siccativité : voy. plus haut.

III. Examen des vernis

a. Généralités sur la composition. — On distingue : 1° les *vernis volatils*, obtenus par dissolution de résine, comme la gomme laque, le copal, l'ambre, la colophane, et de résinates métalliques, dans un dissolvant volatil : alcool, essence de térébenthine, alcool amylique,

TABLEAU LIII

Conditions exigées pour les livraisons de vernis et de siccatifs

Matières	Etats	Aspect extérieur	Densité à 15°	Propriétés particulières
Vernis	Prusse 1901	—	—	Huile de lin pure, préparée avec un composé de man-ganèse ou de plomb. Absence d'impuretés étrangères, pas de dépôts après un long repos. Appliquée en couche mince sur une lame de verre, la dessiccation doit être complète au bout de 18 heures, à la tempé-rature de 20°.
	Saxe 1901	Lim-pide	Minimum 0,940	Double cuisson; huile de lin pure sans addition d'huile de résine ou autres huiles végétales, ne pas employer les marques anglaises; complètement déposé. Grande siccativité exigée.
	Wurtemberg 1904	Lim-pide, odeur et saveur de l'huile de lin, ni brillante ni désagréable	0,935-0,943	Obtenu avec une huile de lin de qualité supérieure, bien déposée; doit conserver son brillant après des-siccation. Suivant l'oxydant employé (composés de Pb ou Mn), la couleur doit varier du jaune rouge au brun rouge, mais elle ne doit jamais être brune, ni noire. Dessiccation complète après 24 heures. Absence de ré-sine, d'huile de résine, d'huile de chênevis ou de colza et d'huile de poisson.
Siccatifs,	Les Etats de Bavière, de Bade et d'Alsace-Lorraine n'imposent aucune condition pour les vernis.			
	Prusse 1901	—	—	En solution limpide, sans matières étrangères ni dépôt. Étendu sur une lame de verre, la dessiccation doit être complète au bout de 2 heures.
	Saxe 1901	Aspect limpide	—	Huile de lin pure et térébenthine, sans mélange d'huile de résine ou autres huiles végétales, bien déposée. Mélangée à des couleurs au vernis doit sécher rapi-dement et adhérer fortement.
La Bavière, le duché de Bade, le Wurtemberg et l'Alsace-Lorraine n'imposent aucune condition relativement aux siccatifs.				

acétate d'amyle, acétone, benzine et huiles de goudron de houille ; 2° les *verniss gras* qui en dehors des produits précédents contiennent encore de l'huile de lin.

b. L'examen de ces vernis est souvent très difficile, car les méthodes manquent pour caractériser les différents éléments qui les composent ; souvent aussi les résines ne sont plus dans leur état primitif, mais plus ou moins modifiées par un long chauffage préalable. Aussi n'existe-t-il pas de méthode générale d'analyse. Dans chaque cas, on séparera d'abord par distillation le dissolvant volatil, que l'on analysera, et on déterminera ensuite la composition du résidu, au moyen de quelques essais appropriés.

IV. Huiles essentielles qui servent à diluer les vernis

Essence de térébenthine et huile de pin.

a. Préparation et propriétés de l'essence de térébenthine. — On l'obtient généralement par distillation à la vapeur de la résine qui s'écoule des pins. Depuis quelques années, on obtient également, principalement en Finlande, de l'essence de térébenthine et du goudron par distillation sèche du bois de pin.

A l'état frais, l'essence de térébenthine est un liquide mobile d'odeur caractéristique, de densité 0,865 à 0,875. Les vieux échantillons (parfois colorés en verdâtre, par suite d'une résinification partielle) ont une densité encore plus élevée.

Les essences américaines et françaises sont les deux principaux types, constitués tous deux presque exclusivement de pinène, C¹⁰H¹⁶. L'essence française contient surtout du pinène-1, et dévie à gauche la lumière polarisée ($[\alpha_D]_{20}$ à 40°). Les huiles américaines dévient généralement à droite, quelquefois elles dévient faiblement à gauche, suivant l'essence du pin employé à sa fabrication ($[\alpha_D] + 9$ à $+14^\circ$)¹.

b. Examen de la pureté. — L'essence de térébenthine est fréquemment falsifiée. Les additions sont généralement des huiles minérales légères, de l'huile de résine ou de l'huile de bois résineux. L'essai de distillation permet de juger exactement de la pureté de l'es-

¹ GILDEMEISTER HOFFMANN, *Die ätherischen Oele*, 1899, 320.

sence. Le commencement de l'ébullition des essences de térébenthine a lieu vers 155°. Jusqu'à 162°, on doit pouvoir distiller de 75 à 80 p. 100 de l'essence. Le point d'ébullition des essences résinifiées ou rances est notablement plus élevé. La détermination de l'*indice de brome*¹ sert pour caractériser l'essence pure dans l'Administration des Douanes allemandes.

L'indice de brome donne le nombre de grammes de brome absorbés, à 20°, par 1 centimètre cube d'essence de térébenthine. On l'obtient de la manière suivante :

On dissout 0,5 centimètre cube d'essence de térébenthine dans un mélange de 50 centimètres cubes d'alcool absolu et de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 25 p. 100. Dans cette solution, on laisse couler goutte à goutte une solution de 13,926 grammes de bromate de potassium sec et 49,633 grammes de bromure de potassium dans 1 litre d'eau, jusqu'à ce que l'essence de térébenthine reste faiblement colorée en jaune, au moins pendant une minute.

Comme chaque centimètre cube de la solution de brome met en liberté 0,040 gramme de brome, il est facile de calculer la quantité de brome absorbé par 1/2 ou 1 centimètre cube d'essence. L'indice de brome de l'essence pure est supérieure à 2, le plus souvent entre 2,15 et 2,3. Les additions étrangères abaissent l'indice d'iode. Les vieilles essences fortement résinifiées ont également un indice d'iode faible. Fraichement distillées, ces essences présentent à nouveau un indice d'iode normal².

2. L'*indice de réfraction* est déterminé par H. HERZFELD³, pour juger de la pureté des essences de térébenthine. L'essence pure examinée au butyroréfractomètre de ZEISS donne généralement, à 15°, de 68 à 72. L'indice de réfraction des fractions séparées varie peu de l'une à l'autre et avec l'essence primitive. Par contre, on peut constater de faibles additions, si en fractionnant de 10 en 10 centimètres cubes on examine quelques gouttes du distillatum au réfractomètre.

¹ *Chemiker Zeitung*, 1899, 686.

² WORSTALL (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1904, 306) a recommandé de prendre l'indice d'iode à la place de l'indice de brome. L'indice d'iode de l'essence pure serait égal à 384.

³ *Zeitschr. f. öffentl. Chemie*, 1903, 454.

Pour caractériser l'huile minérale, on fera les essais suivants :

3. *Solubilité dans l'alcool à 90 p. 100.* — L'essence de térébenthine est soluble dans 5 à 12 parties d'alcool à 90 p. 100, à la température ordinaire, les produits de distillation de l'huile minérale y sont presque insolubles.

4. *Nature et quantité du résidu d'évaporation.* — Pour les essences pures, ce résidu est seulement d'environ 0,3 p. 100 ; il a un aspect résineux. Pour les essences additionnées d'huiles minérales, ce résidu est généralement plus considérable, de consistance oléagineuse et d'une odeur rappelant celle de l'huile minérale.

5. *Abaissement de la densité de l'essence et des diverses fractions.* — Le pétrole distillant à la même température que l'essence de térébenthine a une densité de 0,74 à 0,78 ; celui qui bout de 160 à 200° a une densité qui ne dépasse pas 0,82. La densité de la fraction principale de l'essence de térébenthine est de 0,86 à 0,88 ; celle de la faible portion qui bout au delà de 165° est un peu plus élevée.

Les huiles minérales lourdes sont rarement ajoutées aux essences de térébenthine ; on les reconnaît immédiatement par l'essai de distillation.

6. *Détermination quantitative de l'huile minérale d'après H. Herzfeld*¹. — 10 centimètres cubes d'essence de térébenthine sont mélangés peu à peu avec 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, en refroidissant, et le mélange est abandonné au repos pendant 12 heures. La couche d'huile qui se sépare est agitée avec 3 à 4 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant. Dans les essences de térébenthine pures, il doit rester seulement de 0,1 à 0,2 centimètres cubes d'insoluble après 12 heures de repos. Dans les essences additionnées d'huile minérale, le volume de la couche insoluble correspond à l'huile minérale².

¹ *Loc. cit.*

² Pour effectuer la recherche inverse de l'essence de térébenthine dans l'huile minérale, on utilise l'absorption de l'iode, le pouvoir rotatoire, l'odeur et la formation de nitrosochlorure de pinène, par traitement du mélange à étudier par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique concentré. Ce dernier essai s'effectue comme il suit :

7. *Recherche du benzène.* — D'après Utz¹, on caractérise facilement les additions de produits de distillation du pétrole ou de benzènes lourds dans l'essence de térébenthine en prenant l'indice de réfraction de la partie insoluble dans l'acide sulfurique obtenue d'après HERZFELD. Celle-ci, dans le cas d'essence pure, donne $n = 1,492 - 1,499$, dans le cas d'additions (10 — 20 p. 100), $n = 1,444 - 1,467$. L'essai de distillation permet également d'effectuer facilement cette recherche.

8. *Recherche de l'huile de résine.* — Les huiles de résine légères sont souvent mélangées à l'essence de térébenthine. Le procédé de HERZFELD (*loc. cit.*) n'est pas toujours certain pour caractériser ces huiles. Dans bien des cas, l'abaissement de l'indice de brome et l'essai de distillation indiquent une falsification. ZONE distille les 3/4 de l'huile à examiner, et détermine l'indice de réfraction du premier quart du distillatum et de la portion résiduelle. Si l'essence est pure, la différence des deux indices doit être seulement de 0,0035 à 0,004; la présence d'huile de résine augmente cette différence, avec 1 p. 100 elle s'élève déjà à 0,006.

c. Recherche de l'essence de pin (Kienöl). — 1. *Technologie.* — L'essence de pin est très voisine de l'essence de térébenthine, aussi bien par sa préparation que par sa composition. On l'obtient par distillation sèche des souches résineuses du pin commun, particulièrement dans l'Allemagne orientale, en Pologne, en Suède, en Finlande. On la purifie par rectification sur de l'hydrate de chaux et du charbon; elle est alors très employée comme succédané de l'essence de térébenthine.

2. *Différenciation d'avec l'essence de térébenthine.* — L'essence de pin contient des matières empyreumatiques et du sylvestrène, ce

On fait couler goutte à goutte 1,5 centimètre cube d'acide chlorhydrique brut à 33 p. 100 dans un mélange fortement refroidi de 5 grammes de l'essence à étudier, 5 grammes d'acide acétique cristallisé et 5 grammes de nitrite d'amyle. Les cristaux formés sont purifiés par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'alcool méthylique. Le point de fusion est de 102-103°. Si l'on fait agir ces cristaux sur la benzylamine en présence d'alcool, on obtient la pinènitrobenzylamine, qui fond à 122-123°.

¹ *Chem. Revue*, 12, 71 et 99.

qui la différencie d'avec l'essence de térébenthine. Elle dévie à droite la lumière polarisée $[\alpha]_D = +14$ à $+24$ ¹.

La densité est aussi élevée que celle de l'essence de térébenthine. L'indice de brome est de 1,6 à 1,9. L'ébullition commence vers 165-175°. Par traitement avec l'anhydride acétique et une goutte d'acide sulfurique concentré, elle donne une réaction colorée (soit brun rouge, soit bleu violet); les essences de térébenthine pures donnent une faible coloration variant du jaune au rougeâtre. Cette réaction colorée de l'huile de pin est surtout intense avec la fraction du sylvestrène (vers 175°).

Dans les mélanges avec l'essence de térébenthine, l'essence de pin se reconnaît à son odeur désagréable, par la réaction du sylvestrène et par l'essai de distillation.

Lorsque la teneur en essence de pin est notable, un morceau de chaux éteinte se recouvre rapidement, d'après HERZFELD, d'une couche brun jaune, tandis qu'avec les essences pures cette coloration ne se produit qu'après un temps assez long. Les vieilles essences de térébenthine fortement résinifiées donnent également cette réaction assez rapidement, mais on peut alors faire une distillation, la résine reste dans le résidu, et on reconnaît l'essence de pin dans le distillatum par la réaction colorée².

D'après le même auteur, cette essence de pin donne par agitation avec l'acide sulfureux une coloration jaune verdâtre, ce que ne fait pas l'essence de térébenthine pure.

D'après Urz³, toutes les essences de pin, pures ou en mélange avec l'essence de térébenthine, donnent avec la solution de chlorure de zinc officinale (réactif de BETENDORF) une coloration rouge framboise, tandis que l'essence pure donne seulement une coloration jaune ou jaune orange.

La détermination quantitative de l'huile minérale dans l'essence de pin ne peut s'effectuer par la méthode de H. HERZFELD, car dans le traitement par l'acide sulfurique concentré et fumant, une quantité importante d'essence de pin reste insoluble (environ 10 p. 100).

¹ GILDEMEISTER-HOFFMANN, 1899, 331.

² *Zeitschr. f. öffentl. Chem.*, 1903, 456.

³ *Chem. Revue*, 1905, 12, 100.

TABLEAU LIV

Conditions exigées pour les livraisons d'essence de térébenthine.

Etats	Aspect extérieur	Densité à 15°	Distillation	Autres propriétés
Prusse 1901	Limpide et incolore	0,860—0,880 à 20°	—	Absence d'additions étrangères et purification complète. Le résidu d'évaporation doit être au maximum de 0,3 p. 100 pour les essences française ou américaine, de 0,6 p. 100 pour les essences allemande ou polonaise (essence de pin).
Bavière 1900	Limpide et incolore, odeur douce et aromatique	0,860—0,890	Résidu à la distillation inférieur à 1 p. cent	Bien rectifiée, pas d'addition de résine, d'hydrocarbures étrangers, etc.
Saxe 1902	Limpide comme de l'eau	—	—	Origine française, pure, complètement exempte de matières grasses et autres impuretés, pas de résidu à l'évaporation.
Württemberg 1904	Claire comme de l'eau, odeur douce non désagréable	0,860—0,890	Point d'ébullition de 150 à 170° pas de résidu résineux appréciable, après distillation	Sert pour le vernissage, absence de résine et d'hydrocarbures étrangers. Une goutte déposée sur du papier blanc ne doit laisser aucune trace après évaporation. Agitée avec son volume d'ammoniaque, les deux couches doivent se séparer claires et incolores.
Bade 1904				
Alsace-Lorraine	Très mobile et incolore	0,860	—	Bien rectifiée, doit se volatiliser sans résidu, et doit convenir pour diluer les peintures.

G. HUILES SOUFLÉES

I. Généralités

Si l'on fait passer un courant d'air à travers des huiles chauffées à 70°—120°, on obtient avec les huiles de colza et de coton des produits très épais, de consistance analogue à celle de l'huile de ricin, mais qui s'en distinguent essentiellement par leur solubilité dans la benzine et les huiles minérales, ainsi que par leur faible solubilité dans l'alcool. On les vend dans le commerce sous les noms d'huile de *ricin soluble*, « blown oil », « thickened oil », etc., souvent mélangées avec des huiles minérales, pour le graissage (huiles marines). La couleur de ces huiles est d'autant plus claire que la température à laquelle on a fait passer le courant d'air est plus basse. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, les acides non saturés passent en partie à l'état d'oxyacides, l'autre partie donne des acides volatils de poids moléculaire plus faible; en outre, il se produit de nombreuses polymérisations et lactonisations.

En même temps que la viscosité augmente, il y a élévation de la densité, des indices de REICHERT-MEISSL, de saponification et d'acétyle, proportionnellement à la durée d'insufflation de l'air et à la température. L'indice d'iode s'abaisse dans la même proportion.

Le tableau suivant donne quelques indications sur les diverses propriétés des huiles soufflées. Les propriétés des huiles de colza et de coton sont données pour la comparaison.

II. Examen

a. Différenciation des huiles soufflées entre elles. — Les huiles soufflées sont plus difficiles à distinguer entre elles que les huiles normales, car leurs constantes peuvent varier entre des limites beaucoup plus larges. En outre, les réactions colorées sont alors très infidèles. Par exemple, les huiles de coton oxydées ne donnent plus ni la réaction d'HALPHEN, ni la réaction de MILLAN. La réaction de l'acide nitrique (coloration brun café) se produit bien, mais l'huile de colza oxydée la donne également.

TABLEAU LV

Propriétés des huiles de coton et de colza, oxydées et normales

Nature de l'huile	Densité à 15° C	Indice d'iode	Indice de saponification	Indice de Reichert-Meisler	Oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole p. 100
Huile de colza pure	0,913-0,917	94-106	170-179	0,3	—
Huile de colza oxydée du commerce (analyse du <i>Materialprüfungsamt</i>)	0,968-0,975	46,9-52,3	209,5-217,6	3,8-4,4	64-27,6
Huile de colza du commerce (d'après LEWKOWITSCH)	0,967-0,977	47,2-65,3	197,7-267,5 (175,1)	bis 8,8	20,74-24,95
Huile de coton pure	0,922-0,925	108-110	191-198	—	—
Huile de coton oxydée du commerce (d'après LEWKOWITSCH)	0,972-0,979	56,4-65,7	213,7-224,6	—	26,5-29,4

Pour distinguer les huiles soufflées obtenues avec l'huile de colza et l'huile de coton, on utilise :

1. *L'odeur.* — Celle-ci se rapproche toujours de celle de l'huile qui a servi à sa préparation.

2. *La consistance des acides gras.* — Les acides gras de l'huile de colza oxydée, par suite de leur caractère non saturé, sont huileux et ne présentent qu'un faible dépôt solide; ceux qui proviennent de l'huile de coton oxydée sont solides comme du suif, par suite de la présence d'une grande quantité d'acides saturés.

3. *Manière dont se comportent vis-à-vis de l'éther éthylique les savons de plomb préparés avec les acides gras.* — Par suite des différences de composition mentionnées en 2, les savons de plomb préparés avec l'huile de colza sont en grande partie solubles dans l'éther; ceux qui sont préparés avec l'huile de coton sont en majeure partie insolubles.

La quantité d'acides gras séparés du savon de plomb insoluble dans l'éther (somme des acides gras solubles dans l'éther de pétrole

et insolubles dans ce même dissolvant) s'est élevée pour 5 huiles de colza oxydées à 1,2—20,6 p. 100 ; pour 2 huiles de coton oxydées à 32,9—45,8 p. 100.

Les différences entre les deux sortes d'huile sont encore plus nettes, si l'on compare seulement les quantités d'acides solubles dans l'éther de pétrole. On obtient alors pour les huiles de colza soufflées 0—8,7, et pour les huiles de coton soufflées 23,3 à 32,5 p. 100 d'acides dont les sels de plomb sont insolubles dans l'éther éthylique.

Ces acides solubles dans l'éther de pétrole se distinguent maintenant très nettement : Les acides de l'huile de coton sont complètement solides, le point de fusion peut atteindre 54—56°, les acides de l'huile de colza ont, au contraire, une consistance huileuse ou butyreuse.

La manière d'être des savons de plomb vis-à-vis de l'éther, est résumée dans le tableau suivant :

TABLEAU LVI

Numéros	Nature de l'huile	Les savons de plomb insolubles dans l'éther éthylique donnent :		
		Acides gras en totalité p. 100 ¹	Acides solubles dans l'éther de pétrole p. 100 ¹	Acides oxydés insolubles dans l'éther de pétrole p. 100 ¹
1	Huile de colza oxydée du commerce	1,2	0	1,21
2	Idem	14,5	5,7	8,8
3	Huile de colza oxydée au laboratoire	20,6	8,7	11,9
4	Huile de coton oxydée du commerce	32,9	23,3	9,6
5	Huile de coton oxydée au laboratoire	45,8	32,5	13,3

b. Mélanges d'huile minérale et d'huiles soufflées. — Pour déterminer si dans un mélange d'huile grasse et d'huile minérale il existe une huile grasse soufflée, on effectue les essais suivants :

¹ Les teneurs centésimales se rapportent à la quantité de corps gras employée pour faire les savons de plomb.

1. *Solubilité des acides gras séparés dans l'éther de pétrole.* — Les acides gras des huiles non modifiées, ainsi que ceux qui peuvent entrer dans la composition des huiles de graissage, se dissolvent complètement ou à peu près dans l'éther de pétrole, à l'exception de l'huile de ricin facile à caractériser. Les acides des huiles épaissies par oxydation donnent, par suite de leur haute teneur en oxyacides (voy. le tableau), un dépôt plus ou moins abondant¹, suivant la température et la durée l'insufflation d'air.

2. *Indice de Reichert-Meissl.* — Il indique les acides volatils formés par suite du dédoublement oxydant.

Pour obtenir cet indice en présence d'huile minérale, on saponifie avec de la potasse alcoolique normale, en présence d'un égal volume de benzène, une quantité telle qu'elle corresponde à 5 grammes d'huile grasse. On sépare l'insaponifiable d'après SPRITZ et HÖNIG, on évapore l'alcool de la solution de savon et opère sur le savon comme il est dit à la page 389. On fait un essai à blanc dans les mêmes conditions. Le nombre de centimètres cubes de potasse employé pour le titrage des acides volatils est rapporté à l'huile grasse contenue dans la prise d'essai.

En dehors des huiles oxydées, il n'existe que quelques corps gras, comme l'huile de noix de coco, de palmiste, le beurre et quelques huiles de poisson qui aient un indice de REICHERT-MEISSL plus élevé. D'ailleurs ces matières grasses sont rarement ajoutées aux huiles de graissage.

3. Dans quelques cas, on peut conclure à la présence d'huiles grasses épaissies par oxydation, d'après la viscosité du mélange et de l'huile minérale séparée d'après la méthode SPRITZ et HÖNIG. Les huiles grasses non soufflées ont, à l'exception de l'huile de ricin, une viscosité d'après ENGLER de 15, à 20° (huile de coton 9—10, huile de colza 11—15, souvent vers 13). Si, par exemple, la viscosité d'un mélange est 30 et celle de l'huile minérale pure séparée de 20, l'élévation de 10 unités ne peut être attribuée qu'à l'addition d'huile oxydée. Il

¹ On obtient des dépôts analogues avec les huiles spontanément oxydables comme l'huile de lin et les huiles de poisson, mais la présence de ces huiles est généralement facile à caractériser.

TABLEAU LVII

Examen de deux huiles marines

Numéros	Viscosité à		Densité à 15°	Ascension dans le tube en U		Point d'inflammabilité (Pensky)	Point d'ignition	Indice d'iode	Grasses saponifiables p. 100	Huiles minérales p. 100	Propriétés des acides gras				Solubilité dans l'éther éthylique des sels de plomb des acides solubles dans la benzine	Composition
	20°	50°		A degrés centigr.	mm.						Indice d'iode	Indice de Reichert-Meißl	Oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole p. 100			
1	23,2	5,7	0,9177	— 3°	19	164	255	2,24	26	74	80,7	272,7	8,05	15,3	complètement solubles	Environ 3/4 d'huile minérale lourde, jaune brun pour machines et 1/4 d'huile de colza soufflée
				— 5°	0											
2	49,0	7,6	0,9710	— 15°	20	177	252	1,30	15	85	75,9	272,4	5,04	15,6	id.	Environ 85 p. 100 d'huile minérale lourde pour machines, et 15 p. 100 d'huile de colza oxydée
				— 20°	10											

faut naturellement dans ce cas être certain de l'absence d'un épaississant étranger, tel que le savon, la gélatine, etc.

La *quantité d'huile oxydée contenue dans un mélange d'huiles* est trouvée indirectement par détermination de l'huile minérale selon SPITZ et HÖNIG. Un calcul d'après l'indice de saponification ne donne pas généralement une précision suffisante, car cette constante oscille dans des limites trop larges.

Le tableau LVII contient les résultats d'analyse de deux mélanges d'huile minérale et d'huile de colza oxydée, devant servir au graissage de machines marines.

H. DÉGRAS

I. Technologie

On désigne sous le nom de *dégras* ou « moellon » les graisses employées pour nourrir les cuirs tannés au tan ou au chrome. Ce dégras à l'origine, était constitué par les résidus d'huiles de poisson ayant servi en chamoiserie, on le prépare maintenant spécialement dans des fabriques de dégras. On imprègne des peaux épilées et gonflées dans un confit de son, au moyen d'huiles de poisson on foulonne pendant 2 ou 3 heures et on étend à l'air un temps égal. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la peau soit complètement saturée d'huile et que l'eau soit éliminée entièrement. Sous l'influence de l'air, l'huile de poisson s'oxyde partiellement.

Pour compléter la transformation, on soumet la peau à une dernière fermentation. Si le processus d'oxydation est continué pendant très longtemps (méthodes anglaise et allemande), on ne peut plus exprimer l'huile de la peau. Pour extraire le dégras, on lave les peaux avec une lessive alcaline. L'émulsion ainsi obtenue est traitée par l'acide sulfurique qui sépare les matières grasses ou *dégras* des mégissiers qui contiennent toujours d'importantes quantités d'eau, de savon et d'impuretés comme des fragments de peau, etc.

Dans la méthode française, les peaux imprégnées d'huile de poisson ne sont pas soumises aussi longtemps aux traitements précédents : foulon, aération et fermentation. C'est pourquoi on peut encore extraire des peaux une importante quantité d'huile par simple im-

mersion dans l'eau tiède. Le produit appelé « moellon » contient peu de cendres et peu de fibres de peau, il contient moins d'eau que le dégras des mégissiers.

Les deux sortes de dégras sont constituées par une émulsion homogène d'huile et d'eau. Le corps émulsif qui donne naissance au dégras est un acide brun, d'aspect résineux, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool et l'éther éthylique. FAURION a montré que ce corps est un mélange d'acides oxydés et de leurs anhydrides. Le point de fusion de ces acides est, d'après FERD. JEAN, à 65-67°.

Les modifications subies par les huiles de poissons pendant la formation du dégras consistent : dans l'élévation de la densité (huile primitive 0,916—0,938, dégras exempt d'eau 0,921 à 0,924), de la teneur en oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole (huile primitive 0,9—3,4 p. 100, huile oxydée 1,7 à 19,4 p. 100), de l'indice d'acide, par exemple jusqu'à 28, ainsi que dans l'abaissement de l'indice d'iode. Qualitativement ces modifications correspondent très sensiblement à celles qu'ont subies les huiles soufflées. Par suite, le dégras est aussi préparé artificiellement par insufflation d'air dans les huiles de poissons chauffées.

D'après WALLENSTEIN, l'action spécifique du *dégras* et du *moellon* dans le graissage des cuirs, consiste principalement à faciliter la pénétration des matières grasses en grandes quantités dans les peaux demi humides et d'une manière très uniforme dans les pores de la peau.

En outre, les dégras et moellons communiquent au cuir un certain toucher ; ils sont les meilleurs conservateurs du cuir pour empeignes, et empêchent les différents accidents qui peuvent nuire à la qualité du cuir, défauts de graissage, dessiccation, résinification, taches, etc.

II. Examen

Un bon dégras du commerce doit contenir, d'après WALLENSTEIN, plus de 5 p. 100 de corps émulsif et pas plus de 20 p. 100 d'eau ; un bon moellon doit contenir plus de 10 p. 100 de corps émulsif et moins de 20 p. 100 d'eau. Lors de l'analyse, il ne faut pas oublier que, comme l'indique PROCTER, on ne vend jamais le moellon pur, mais toujours additionné de suif et d'huiles. Ces additions, si elles sont en faible-

quantités, ne doivent donc pas être considérées comme des impuretés.

Par contre, on trouve dans le commerce de nombreux dégras artificiels, préparés avec plus ou moins d'habileté, mélanges d'huiles non usagées, d'huiles de poissons oxydées à l'air à haute température, de suif, de résine, de suint, d'acide oléique, d'huile minérale, etc.

a. Teneur en eau. — On la détermine par distillation avec du xylol d'après la page 10. Dans le procédé ordinaire, par séchage dans l'étuve à 105-110°, l'oxydation et le départ des matières volatiles peuvent déterminer des erreurs importantes. La teneur en humidité oscille pour le *moillon* entre 15 et 25 p. 100, pour le dégras des mégissiers entre 20 et 40 p. 100.

b. Teneur en graisse. Pour reconnaître la teneur en graisse, on épuise par l'éther de pétrole, on sépare le dissolvant par distillation et, après séparation de l'eau et de l'insoluble, on sèche et pèse.

c. L'insaponifiable est recherché dans la masse grasse obtenue en *b* en procédant d'après la page 228. Si la teneur en insaponifiable dépasse 2 p. 100, il faut craindre une addition de matières étrangères insaponifiables ; leur caractérisation s'effectue d'après la p. 372.

d. Matière résineuse (*corps émulsif*). — On la détermine d'après la méthode de FAUBIOT, page 402. On la distingue de la colophane par son point de fusion inférieur et par son insolubilité dans l'éther de pétrole, de plus elle ne donne pas la réaction de MORAWSKI.

e. Graisses étrangères. — La graisse de suint, l'acide oléique, le suif peuvent être présents quand la densité de la masse grasse obtenue en *b* est inférieure à 0,92. Cette densité doit être de 0,945—0,955 pour le dégras naturel.

En présence de grandes quantités de suif, le point de fusion des acides gras s'élève (point de fusion des acides gras du suif >40°, des acides du dégras pur 18—30°).

Le suint se détermine par les alcools supérieurs (p. 459), la colophane d'après la page 340.

f. Cendres. — On les détermine par combustion avec une mèche

de papier (p. 220). Le moellon contient quelques centièmes pour 100 de cendres, le dégras des mégissiers jusqu'à 3 p. 100. Les dégras ferrugineux donnent une teinte grise au cuir, d'où la nécessité de rechercher toujours le fer. D'après MASCHKE et WALLENSTEIN, la teneur en fer ne doit jamais dépasser 0,05 p 100.

J. LINOLEUM

I. Fabrication

Le linoléum est formé d'une toile de jute, sur laquelle on a comprimé une masse élastique formée d'un mélange d'huile de lin fortement oxydée, de poudre de liège, de résine de pin, de copal, etc. L'oxydation de l'huile de lin a lieu de différentes façons ; soit en faisant couler au travers d'une mince toile de coton de l'huile de lin, cuite avec ou sans siccatif, chauffée à 40°, soit en insufflant de l'air ou de l'oxygène dans de l'huile chauffée préalablement, enfin également par cuisson avec de l'acide nitrique (?).

II. Examen chimique

La teneur en cendres indique de fortes additions de matières minérales ou charges; la proportion des parties solubles dans l'éther indique que l'huile de lin n'a pas été complètement oxydée. L'huile de lin suffisamment oxydée « solide » est presque insoluble dans l'éther.

Au point de vue de l'usage, on détermine l'action de l'eau, des acides étendus, des alcalis, des solutions savonneuses, d'huiles comme le pétrole et l'essence de térébenthine.

PINETTE¹ donne les compositions suivantes pour des masses à linoléums débarrassées de fibres végétales et du vernis :

Humidité	3,0—3,4 p. 100
Portion soluble dans l'éther	10,6—19,58 »
Matières organiques insol. dans l'éther (liège, huile oxydée, etc).	54,16—73,63 »
Silice	3,99—4,3 »
Chaux et alcalis	2,04—9,07 »
Oxyde de fer	1,79—8,86 »
Alumine	0,6—4,94 »

¹ LUNGE-BÖCKMANN, 1905, III.

III. Examen mécanique

L'essai mécanique au point de vue de la flexibilité, de la résistance à la traction et de l'allongement, ainsi que de la perméabilité à l'eau¹ est beaucoup plus important que l'essai chimique encore mal étudié.

Des règles bien établies n'existent pas encore pour juger la valeur du linoléum.

K. CORPS GRAS IODÉS

On les obtient par plusieurs procédés brevetés par la firme MERCK (*Darmstadt*) et par l'ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION (*Berlin*), et qui consistent à traiter les huiles demi siccatives avec des quantités de chlorure d'iode, d'iodure d'hydrogène, etc., insuffisantes pour produire une saturation complète. On les emploie notamment comme succédanés de l'huile de foie de morue, dont la valeur thérapeutique est due à la faible teneur en iode.

L'examen de ces composés doit être avant tout physiologique. L'examen chimique porte surtout sur la teneur en halogène. Leur valeur croît avec la teneur en iode.

La détermination du chlore à côté de l'iode s'effectue d'après les méthodes connues en chimie minérale, par exemple en faisant passer un courant de chlore sur le mélange pesé de chlorure et d'iodure d'argent et pesant ensuite le chlorure d'argent formé.

L. FACTIS

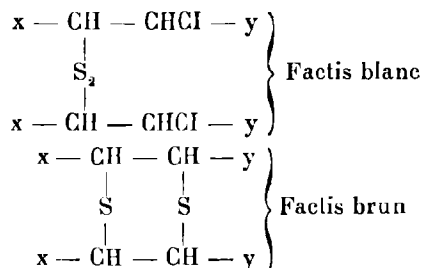
I. Préparation et propriétés.

On désigne sous le nom de *factis* des succédanés du caoutchouc, formés d'huiles grasses, en particulier d'huile de lin, de colza, de coton et de ricin, soit par chauffage avec du soufre (*factis brun*), soit par l'action du chlorure de soufre (*factis blanc*). Les *factis blancs* sont faiblement jaunâtres, grumeleux, élastiques, d'odeur légèrement

¹ *Chem. Zeitg.* 1892, 281.

huileuse ; les factis brun sont brun foncé, semblables au caoutchouc, mais plus facilement déchirables..

La formation du factis blanc s'effectue par addition de chlorure de soufre, tandis que le factis brun s'obtient avec le soufre seul. La constitution des produits d'addition formés est supposée la suivante¹ :



Les factis blancs contiennent de 6 à 8 p. 100 de soufre et une proportion équivalente de chlore, les bruns de 13 à 18 p. 100 et de 4—6 p. 100 de soufre.

Les deux sortes de factis sont complètement saponifiables avec formation d'acides gras sulfurés. Le chlore des factis blancs est mis en liberté pendant la saponification, il se combine avec un atome d'hydrogène d'un groupe carbone voisin, et il se forme une nouvelle double liaison.

II. Examen

La plupart des factis du commerce contiennent, outre le soufre ou le chlorure de soufre, des matières minérales, souvent des huiles minérales et des huiles grasses non sulfurées. D'après FRANK et MARCKWALD¹, les bons factis ne doivent pas laisser plus de 3 p. 100 de cendres ni contenir plus de 1 p. 100 de soufre libre et plus de 5 p. 100 d'huile minérale. L'aspect extérieur doit être grenu et non gras au toucher. L'essai a lieu comme pour le caoutchouc.

On détermine la teneur en soufre libre, huile grasse et huile minérale, par extraction à l'acétone dans l'appareil de SOXHLET. La matière propre du factis est comme le caoutchouc insoluble dans l'acétone. Dans l'extrait, on détermine ensuite quantitativement l'huile

¹ BURCHARTZ, *Mitteilungen*, 1899, 285.

grasse et l'huile minérale d'après la page 226 ; le dosage du soufre peut s'effectuer d'après la méthode de CARIUS.

Dans la partie insoluble dans l'acétone, on détermine le soufre d'après HENRIQUES sur 1 gramme de substance, que l'on arrose de 15 à 20 centimètres cubes d'acide nitrique à 1,4 de densité ; la masse abandonnée quelque temps à la température ambiante est placée ensuite sur un bain-marie froid, que l'on chauffe lentement, jusqu'à production de la réaction. On évapore ensuite l'acide nitrique et le résidu est fondu lentement avec un mélange de carbonate de soude et de salpêtre (5 : 3). Le produit de la fusion est traité ensuite de la manière habituelle.

Si à côté du soufre on doit déterminer aussi le chlore, on ajoute lors de la décomposition par l'acide nitrique un peu de nitrate d'argent qui retient l'acide chlorhydrique mis en liberté.

La détermination des cendres s'effectue directement par combustion directe, conduite avec précaution.

APPENDICE

a. Examen des huiles pour arinoirs. — D'après KREISS¹, on détermine :

1. *La densité* ; celle-ci doit être inférieure à celle de l'urine, soit < 1 , afin de pouvoir remplir le but pour lequel elle est employée dans ce cas, c'est-à-dire celui de produire une fermeture s'opposant au dégagement de toute l'odeur.

2. *Le point de solidification* doit être au-dessous de 10° pour avoir un effet utile en hiver.

3. *La viscosité à l'appareil d'ENGLER* ne doit pas être au-dessous de 9, à 20° .

4. La teneur en phénol ne doit pas être au-dessous de 10 litres par 100 kilogrammes.

b. L'huile d'imprégnation, qui sert à imprégner les traverses des chemins de fer, est le plus souvent une huile lourde de goudron de houille, riche en créosote ; d'après le cahier des charges des chemins de fer prussiens, elle doit avoir les propriétés suivantes :

A la distillation on doit recueillir au maximum 3 p. 100 jusqu'à 150° , 10 p. 100 jusqu'à 200° , 25 p. 100 jusqu'à 235° (thermomètre dans la vapeur). Densité à 15° entre 1,04 et 1,1. A 40° , l'huile doit rester claire, même après addition d'un volume égal de benzine cristallisée, sauf des traces de matières insolubles. Deux gouttes de ce mélange

¹ Bericht über die Tätigkeit des Kantonalen chemischen Laboratoriums. Basel-Stadt, 1904.

ou de l'huile pure, versées sur du papier à filtrer replié sur lui-même un grand nombre de fois, doivent être complètement absorbées, sans laisser une trace appréciable de matières non dissoutes.

Les huiles d'imprégnation désignées sous le nom de « carboli-neum » sont constituées principalement d'huiles lourdes de goudron de houille, et de couleur noir verdâtre, commençant à distiller au-dessus de 200°; leur densité s'élève à 1,1, leur point d'inflammabilité (PENSKY) est au-dessus de 100° et leur degré de fluidité est 8-14, à 20°. La teneur en cendres s'élève à 0,07—0,08 p. 100.

L'analyse de ces deux sortes d'huiles s'effectue d'après les méthodes précédemment décrites.

c. Essai de la paraffine (v. p. 283). — Par suite de la présence accidentelle du soufre dans la paraffine provenant du pétrole de Java, donnant des taches noires sur les candélabres d'argent, on doit effectuer la recherche du soufre de la manière suivante, comme cela se fait en Angleterre : On plonge dans la paraffine portée à la température de 167° une pièce d'argent poli, qui noircit en présence du soufre.

d. Détermination de l'asphalte (v. p. 240). — Les solutions dans la benzine pendant le repos de la nuit doivent rester dans les limites de température 15 à 25°.

e. Dans la détermination du point d'inflammabilité en creuset ouvert (v. p. 192), on utilisera le thermomètre de PENSKY en le plongeant de manière que le milieu du réservoir à mercure soit au milieu de la couche d'huile. Dans les résultats de point d'inflammabilité, il faut toujours indiquer si la correction relative à la portion extérieure du thermomètre a été faite. Dans l'examen des huiles autres que celles qui doivent servir comme huiles pour wagons dans les chemins de fer prussiens, le creuset doit avoir 4 centimètres de haut et 4 centimètres de large et plonger dans le sable jusqu'au niveau de l'huile.

f. Détermination de la quantité vaporisée (v. p. 180). — L. EGER recommande d'employer à cet effet, au lieu du lourd creuset de laiton de PENSKY, un creuset plus léger en porcelaine, de mêmes dimensions, sans glaçure jusqu'au niveau de l'huile. La pesée serait ainsi plus exacte et le grimpage de l'huile évité.

g. Détermination de la viscosité dans l'appareil d'Engler (p.126).— Le brûleur circulaire pour chauffer le bain d'huile doit au moins avoir 10 centimètres de large. Pour les essais à haute température, le bain d'huile sera remué au moyen d'un agitateur en verre ou en métal de manière que la température soit uniformément répartie même au voisinage du tube d'écoulement. L'erreur mentionnée par WISCHN est alors très diminuée. Pour le bain d'huile, on emploie une huile pas trop épaisse, l'huile de colza convient bien.

h. Le dosage de l'insaponifiable dans les huiles et les autres matières grasses par agitation avec de l'éther éthylique ou de l'éther de pétrole est souvent effectué dans l'entonnoir à séparation sous sa forme primitive et les autres appareils destinés au même usage ne sont que peu employés, dans l'analyse des matières grasses.

Comme la séparation complète de l'insaponifiable d'avec la lessive savonneuse exige plusieurs agitations successives avec de l'éther, on doit, pour obtenir la solution étherée, faire écouler plusieurs fois de l'entonnoir la solution savonneuse et remplir de nouveau l'entonnoir, travail qui est certainement fort ennuyeux. Pour éviter cet inconvénient, WITTELS et WELWART¹ ont adapté à la moitié de la hauteur de l'appareil² représenté par la figure 132 un ajutage latéral avec robinet de verre *c*. La solution savonneuse est étendue avec de l'eau distillée de façon que le niveau du liquide se trouve à 2—4 millimètres au-dessous de *h*, après quoi on verse par *a* la quantité convenable d'éther éthylique ou d'éther de pétrole et on agite après repos, on peut alors écouler par *c* presque toute la solution étherée et ajouter de nouveau de l'éther par *a*, agiter etc.]

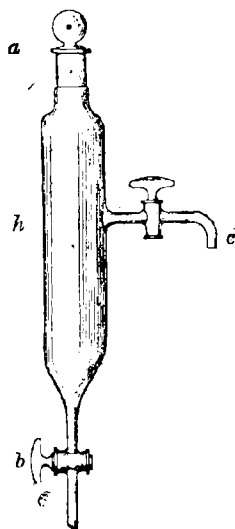


Fig. 132. — Appareil de Wittels et Welwart pour le dosage de l'insaponifiable dans les matières grasses.

¹ Construit par Paul HAACK à Vienne (Autriche).

² *Chem. Zeit.*, 1908, p. 941.

1. Sous la dénomination de balance de contrôle *Perplex*¹, la Société FUNKE et Cie, de Berlin, livre au commerce un appareil basé sur des principes connus, lequel permet un dosage très rapide et très exact de l'eau dans le beurre et d'autres matières grasses. De nombreuses expériences ont montré que, dans la plupart des cas, c'est à peine si l'on trouve quelques dixièmes p. 100 de différence avec la méthode analytique pondérale. Après que la balance, qui est représenté par les figures 133 et 134, a été montée, on place sur le plateau le petit gobelet dans lequel doit avoir lieu la fusion du beurre et on suspend un poids de 10 grammes au deuxième crochet du bras de levier. Si maintenant on déplace le levier de gauche vers la

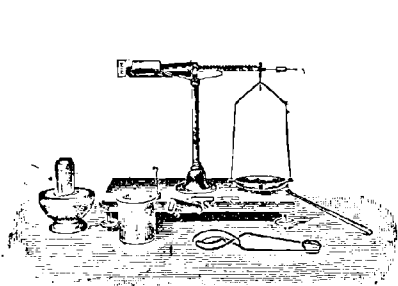


Fig. 133.

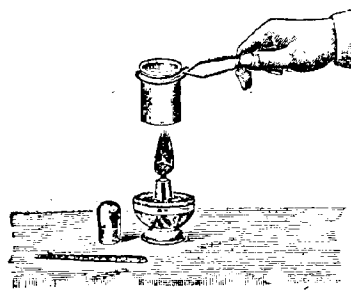


Fig. 134.

Appareil de Funke et Cie pour le dosage de l'eau dans le beurre.

droite, l'index doit arriver sur le trait moyen ou principal de l'échelle. A l'aide de la vis de réglage, qui se trouve sur le côté droit du fléau, on fait disparaître les quelques différences qui peuvent exister. Cela fait, on pèse la quantité de substance correspondante au poids, mais on n'enlève pas le poids auparavant. Si maintenant on saisit le petit vase de fusion avec la pince et si on chauffe le beurre en agitant continuellement le vase au-dessus de la flamme (fig. 134), le beurre entre d'abord en fusion et l'eau commence ensuite à se dégager. Pendant le chauffage, on entend un petit bruit de grincement et il se forme en même temps à la surface de la matière grasse, tant qu'il s'évapore de l'eau, d'assez grosses bulles de vapeur. Lorsque le bruit de grincement a cessé, la surface se couvre d'une très fine écume et la caséine précipitée sur le fond du vase

¹ *Chemiker Zeitung*, XXXII, 1176, (1908).

commence à se colorer en brun. Maintenant, on laisse le vase se refroidir pendant environ trois quarts de minute, on le reporte sur le plateau et, pour déterminer l'eau évaporée, on porte le grand cavalier sur le trait du fléau indiquant les quantités centésimales entières et le petit sur le trait correspondant au dixième p. 100. Lorsqu'on a trouvé la position des cavaliers à laquelle l'index du levier correspond sur le trait moyen de l'échelle, l'analyse est terminée, et il ne reste plus qu'à lire sur l'échelle la teneur en eau du beurre soumis à l'essai].

Correction thermométrique

concernant la portion de la colonne mercurielle non immergée du thermomètre (1)

Les valeurs des corrections de la table sont utilisables pour les instruments en verre d'Iéna ou verre de WEBER-FRIEDRICH.

n représente la longueur de la tige non immergée portant des degrés thermométriques.

$t - t^0$, la différence entre la température lue t et la température de l'air extérieur.

Cette dernière se détermine au moyen d'un second thermomètre protégé contre le rayonnement de la source de chaleur et dont le réservoir se trouve éloigné latéralement de 10 centimètres du thermomètre principal.

Les valeurs trouvées dans la table doivent être ajoutées à la valeur lue sur le thermomètre principal.

TABLEAU LVIII

Thermomètre inclus (0 — 360°). — Longueur du degré 0,9 — 1,1 mm.																	
$t - t^0 =$	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	$= t - t^0$
$n = 10$	0	0	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	$10 = n$
20	0,1	0,1	0,15	0,2	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,5	0,55	20
30	0,25	0,3	0,3	0,35	0,4	0,4	0,45	0,5	0,5	0,55	0,6	0,65	0,75	0,8	0,8	0,85	30
40	0,3	0,35	0,4	0,5	0,55	0,6	0,65	0,65	0,7	0,75	0,85	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	40
50	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	50
60	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	60
70	0,65	0,75	0,85	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,2	70
80	0,75	0,85	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3	2,4	2,5	80
90	0,85	1,0	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	1,9	2,1	2,2	2,4	2,6	2,7	2,9	90
100	1,0	1,1	1,3	1,5	1,6	1,8	2,0	2,0	2,1	2,2	2,4	2,5	2,7	2,9	3,1	3,2	100
110				1,7	1,9	2,0	2,2	2,3	2,3	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	110
120				1,9	2,1	2,3	2,4	2,5	2,5	2,7	2,9	3,1	3,4	3,6	3,8	4,0	120
130					2,3	2,5	2,7	2,7	2,8	2,9	3,2	3,4	3,7	3,9	4,1	4,3	130
140					2,5	2,7	2,9	3,0	3,0	3,2	3,5	3,7	4,0	4,2	4,5	4,7	140
150								3,2	3,3	3,5	3,8	4,1	4,3	4,6	4,8	5,1	150
160								3,3	3,6	3,8	4,1	4,3	4,6	4,9	5,2	5,4	160
170									3,8	4,1	4,4	4,7	5,0	5,3	5,5	5,8	170
180									4,1	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,9	6,2	180
190										4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	6,0	6,3	190
200												5,7	6,0	6,3	6,7	7,0	200
210													6,3	6,7	7,0	7,4	210
220													6,6	7,0	7,4	7,8	220

(1) D'après des expériences directes de RIMBACH, *Zeitschr. f. Instrumentenkunde*, X, 153 (1890).

Correction thermométrique

concernant la température plus basse de la portion de la colonne mercurielle non immergée

Thermomètre à tige (0-360°). — Longueur du degré 1-1,6 mm.

$t - t^0 =$	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	$= t - t^0$
$n = 10$	0	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,15	0,2	0,2	0,2	0,25	0,3	0,35	0,35	0,4	$10 = n$
20	0,15	0,15	0,2	0,2	0,25	0,3	0,3	0,4	0,45	0,45	0,5	0,55	0,55	0,6	0,65	0,65	20
30	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	0,95	30
40	0,35	0,4	0,5	0,55	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	0,95	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	40
50	0,45	0,55	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	50
60	0,55	0,65	0,75	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	1,9	60
70	0,7	0,8	0,9	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	1,9	2,0	2,1	2,2	70
80	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	80
90	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	90
100	1,0	1,2	1,3	1,6	1,8	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	100
110				1,8	2,0	2,2	2,3	2,4	2,5	2,7	2,8	3,0	3,1	3,3	3,4	3,6	110
120				2,0	2,2	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,3	3,4	3,6	3,7	3,9	120
130					2,4	2,7	2,8	2,9	3,0	3,2	3,4	3,6	3,7	3,9	4,1	4,3	130
140					2,7	2,9	3,1	3,2	3,3	3,5	3,7	3,9	4,0	4,2	4,4	4,6	140
150									3,5	3,7	4,0	4,1	4,3	4,6	4,8	5,0	150
160									3,7	4,0	4,2	4,5	4,7	4,9	5,1	5,4	160
170									4,0	4,3	4,5	4,8	5,0	5,2	5,5	5,8	170
180									4,3	4,5	4,8	5,1	5,3	5,6	5,9	6,1	180
190												5,4	5,6	5,9	6,2	6,5	190
200													5,7	6,0	6,3	6,6	200
210														6,3	6,7	7,0	210
220															6,7	7,4	220

Thermomètres dits normaux (0-100°), divisés en $\frac{1}{10}^\circ$. — Longueur du degré 4 mm. environ.

$t - t^0 =$	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	$= t - t^0$
$n = 10$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	$10 = n$
20	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	20
30	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,35	0,35	0,35	30
40	0,3	0,2	0,3	0,35	0,35	0,35	0,4	0,4	0,45	0,45	0,5	0,5	40
50	0,35	0,3	0,4	0,4	0,45	0,45	0,5	0,5	0,55	0,55	0,6	0,65	50
60	0,45	0,5	0,5	0,55	0,55	0,55	0,6	0,65	0,65	0,75	0,75	0,8	60
70							0,65	0,7	0,7	0,75	0,85	0,85	70
80								0,75	0,8	0,85	0,95	1,0	80
90									0,9	1,0	1,1	1,1	90
100										1,1	1,2	1,3	100

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Le pétrole et les produits de son traitement

A. Pétrole brut	1
I. — Gisements, caractères extérieurs et traitement	1
II. — Composition chimique	2
III. — Origine	6
IV. — Nomenclature des dérivés du pétrole russe	8
V. — Poids spécifique et coefficient de dilatation	9
VI. — Détermination de la teneur en eau.	10
VII. — Détermination des impuretés mécaniques	11
VIII. — Détermination du rendement en benzine, en pétrole d'éclairage, en huiles de graissage, etc	11
IX. — Inflammabilité	20
X. — Teneur en asphalte	20
XI. — Teneur en paraffine	24
XII. — Chaleur de vaporisation des fractions du pétrole.	27
XIII. — Distinction des pétroles américains et des pétroles russes	29
XIV. — Ichthyol	31
B. Benzine	33
I. — Poids spécifique	33
II. — Essai de vaporisation simple	34
III. — Distillation fractionnée	34
IV. — Inflammabilité	35
IV, a. — Danger d'explosion.	37
V. — Essai pour hydrocarbures aromatiques	38
VI. — Recherche de l'essence de térébenthine et de l'essence de pin	39
VII. — Degré du raffinage.	40
VIII. — Solubilité dans l'alcool	40
IX. — Chaleur de combustion de la benzine	40
C. Pétrole d'éclairage (pétrole lampant)	41
I. — Caractères extérieures	41
II. — Poids spécifique.	47
III. — Viscosité (spécifique) et point de solidification.	48
IV. — Point d'inflammabilité	51
V. — Point d'ignition.	63

VI. — Distillation fractionnée	63
VII. — Essai du degré de raffinage	65
VIII. — Teneur en carbure.	70
IX. — Essai de combustion et détermination du pouvoir éclairant	71
X. — Solubilité dans l'alcool absolu	75
XI. — Distinction des huiles naturelles d'avec les mélanges d'huiles raffinées et de résidus.	75
D. Huiles à dégraisser extraites du pétrole brut.	77
Définition et principales qualités requises	77
E. Huiles à gaz extraites du pétrole brut.	77
I. — Définitions et principales qualités requises	78
Conditions de livraison du pétrole aux Chemins de fer de l'état allemand	79
Conditions de livraison de l'huile de dégraissage aux Chemins de fer de l'état allemand.	80
II. — Détermination de leur valeur.	82
Conditions de livraison de l'huile à gaz aux Chemins de fer de l'état allemand	85
F. Huiles pour transformateurs.	87
G. Huiles pour chauffage (masout, astatki)	90
H. Huile de graissage.	93
I. — Généralités	93
II. — Dispositifs mécaniques pour le graissage des machines	104
<i>Essais physiques.</i>	104
III. — Caractères extérieurs.	110
IV. — Poids spécifique	113
V. — Coefficient de dilatation.	120
VI. — Viscosité	126
VII. — Essai mécanique des huiles sur les machines d'épreuve	157
VIII. — Action du froid.	171
IX. — Volatilité et inflammabilité	179
X. — Essais optiques	193
<i>Essais chimiques.</i>	198
XI. — Teneur en acide et alcali libre	198
XII. — Teneur en résine	203
XIII. — Pouvoir de résinification et absorption de l'oxygène en couche mince	214
XIV. — Action corrosive sur les métaux.	215
XV. — Teneur en eau	218
XVI. — Teneur en cendre	220
XVII. — Teneur en savon.	221
XVIII. — Teneur en huile grasse	224
XIX. — Teneur en huiles étrangères insaponifiables.	229
XX. — Caoutchouc dissous	234
XXI. — Teneur en substances défluorescentes et matières odorantes	236
XXII. — Teneur en colle et autres substances solubles dans l'eau.	238
XXIII. — Matières en suspension	239
XXIV. — Asphalté dissous et paraffine dissoute.	240
XXV. — Teneur en cérésine	241
XXVI. — Degré de raffinage.	241
XXVII. — Teneur en soufre, en chlore et en azote	242
XXVIII. — Marche de l'essai des huiles minérales de graissage.	245

Indications complémentaires relatives à l'exécution de différents essais.	250
XXIX. — Propriétés de quelques huiles de graissage, types consacrées par l'usage.	251
XXX. — Changements subis par les huiles lubrifiantes à l'usage	254
I. Examen des graisses consistantes.	261
I. — Généralités sur les différentes sortes de graisses consistantes et sur leurs applications	261
II. — Essai des graisses consistantes	264
K. Huiles minérales solubles ou émulsibles.	277
I. — Préparations et emplois.	277
II. — Pouvoir préservatif contre la rouille	277
III. — Point de solidification	278
IV. — Pouvoir émulsif ou solubilité dans l'eau	278
V. — Examen de la composition	278
L. Paraffine brute du pétrole brut.	281
I. — Généralités sur la production, l'emploi, etc	281
II. — Essai des paraffines brutes	282
M. Vaselines	283
N. Résidus goudronneux de distillation (goudron de pétrole, asphalte de pétrole, brai de pétrole)	284
I. — Examen de la viscosité	284
II. — Détermination du point de fusion	284
III. — Poids spécifique.	286
IV. — Recherche des goudrons étrangers dans le pétrole brut	286
V. — Examen des asphaltes en poudre et en pierres.	292
O. Sous-produits de l'industrie du pétrole	293
I. — Sous-produits de la distillation	293
II. — Sous-produits du raffinage.	295

CHAPITRE II

Goudrons et bitumes solides

A. Bitumes et goudrons de lignite	300
I. — Traitement du lignite	300
II. — Essais de distillation	301
III. — Propriétés du goudron brut	303
IV. — Examen technique du goudron	304
V. — Examen des huiles provenant de la distillation du lignite et des schistes	055
VI. — Masse paraffineuse, paraffine en écailles et raffinée du goudron de lignite	308
VII. — Bougies de paraffine et bougies de composition	312
VIII. — Cire de lignite	313
B. Goudron de schiste	314
C. Goudron de tourbe.	315
I. — Technologie	315
II. — Analyse.	316
D. Cire minérale (cérésine).	316
I. — Origine, propriétés et composition	316
II. — Epuration	317

III. — Examen du rendement	317
IV. — Falsifications et essai.	317

CHAPITRE III

Graisses saponifiables et cires

A. Graisses et huiles végétales et animales	304
I. — Technologie	304
II. — Composition et synthèse des corps gras	323
III. — Recherches sur la constitution des matières grasses.	328
IV. — Modifications des éléments des corps gras	332
V. — Théorie de la saponification	333
VI. — Méthodes scientifiques pour décomposer les corps gras en leurs éléments	335
VII. — Dosage de l'huile et de la graisse dans les graines, les tourteaux, etc.	342
VIII. — Examen des caractères extérieurs des corps gras.	342
IX. — Essais physiques simples	343
X. — Examen chimique des corps gras au point de vue de leur composition	375
XI. — Résumé de la marche de l'examen des huiles grasses exemptes d'huiles minérales	402
XII. — Exemples de falsifications	424
XIII. — Procédés suivis en France par les laboratoires officiels pour l'analyse des matières grasses	431
B. Cires	456
I. — Composition des cires solides et liquides.	456
II. — Propriétés spéciales des cires liquides.	457
III. — Résumé des caractères des cires végétales solides	458
IV. — Résumé des caractères des cires solides animales.	458
V. — Examen du suint	459
VI. — Essai spécial de la cire d'abeilles	459

CHAPITRE IV

Produits fabriqués à l'aide des graisses saponifiables et de cires

A. Bougies de stéarine	467
I. — Technologie	467
II. — Détermination de la valeur des graisses brutes	469
III. — Examen de la matière des bougies	473
B. Huiles pour laines.	476
I. — Définition générale	476
II. — Qualités exigées.	476
III. — Détermination du danger d'inflammation.	477
IV. — Examen spécial des oléines commerciales de matières grasses	478
V. — Oléine de suint	479
C. Savons.	481
I. — Technologie	481
II. — Examen.	481

D. Poudre de savon	487
E. Huile pour rouge turc	488
I. — Technologie	488
II. — Composition	489
III. — Examen.	490
F. Huile de lin cuite et vernis	492
I. — Préparation des vernis à l'huile de lin	492
II. — Examen	493
III. — Examen des vernis.	495
IV. — Huiles essentielles qui servent à diluer les vernis	497
G. Huiles soufflées	503
I. — Généralités	503
II. — Examen.	503
H. Dégras.	508
I. — Technologie	508
II. — Examen.	509
J. Linoléum.	511
I. — Fabrication	511
II. — Examen chimique	511
III. — Examen mécanique	512
K. Corps gras iodés.	512
L. Factis	512
I. — Préparation et propriétés	512
II. — Examen.	513

APPENDICE

a) Examen des huiles pour urinoirs, 515. — b) Huiles d'imprégnation, 515.	
— c) Essai de la paraffine, 516. — d) et e) Détermination de l'asphalte; détermination du point d'inflammabilité, 516. — f) Détermination de la quantité d'huile minérale vaporisée, 516. — g) Détermination de la viscosité dans l'appareil d'Engler. — h) Appareil pour la détermination de l'insaponifiable.	
— i) Dosage rapide de l'eau dans le beurre et autres matières grasses, 517.	
Correction thermométrique	519

CATALOGUE D'OUVRAGES
SUR
LA CHIMIE ET LES INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉDITÉS PAR

La Librairie Polytechnique CH. BÉRANGER

Successeur de BAUDRY et C^{ie}

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, A PARIS

21, RUE DE LA RÉGENCE, A LIÈGE

Le catalogue complet est envoyé franco sur demande

Histoire de la chimie.

Histoire de la chimie. I. Histoire des grandes lois chimiques. — II. Histoire des métalloïdes et de leurs principaux composés. — III. Histoire des métaux et de leurs principaux composés. — IV. Histoire de la chimie organique, par R. JAGNAUX. 2 volumes grand in-8°, contenant plus de 1 500 pages 32 fr.

Aide-mémoire du chimiste.

Aide-mémoire du chimiste. Chimie inorganique, chimie organique, documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, etc., etc., par R. JAGNAUX. 1 beau volume contenant environ 1 000 pages, avec figures dans le texte, solidement relié en maroquin. 15 fr.

Vade-Mecum du fabricant de produits chimiques.

Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, par le D^r G. LUNGE, professeur de chimie industrielle à l'École Polytechnique fédérale de Zurich, traduit de l'allemand sur la 2^e édition par V. HASSERLÉTER et PACOT, chimistes-industriels. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié 7 fr. 50

Traité de chimie.

Traité de chimie avec la notation atomique, à l'usage des élèves de l'enseignement primaire supérieur, de l'enseignement secondaire moderne et classique des candidats aux Ecoles du gouvernement et aux élèves de ces écoles, par Louis SERRAS, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie à l'école municipale supérieure Jean-Baptiste Say. 1 volume in-8° avec figures dans le texte 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Métalloïdes 3 fr. 50
Deuxième partie : Métaux 3 fr. 50
Troisième partie : Chimie organique 3 fr. 50

Cours de chimie.

Cours de chimie à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis SERRAS, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie à l'Ecole municipale Jean-Baptiste Say. 1 volume petit in-8°, contenant 123 figures dans le texte, cartonné. 2 fr. 50

Cours de physique.

Cours de physique à l'usage des candidats aux Ecoles nationales d'Arts et Métiers, par Louis SERRAS, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur à l'Ecole municipale Jean-Baptiste Say. 1 volume petit in-8°, contenant 281 figures dans le texte, cartonné 3 fr.

Chimie appliquée à l'industrie.

Traité de chimie appliquée à l'industrie, par ADOLPHE REWARD, docteur ès sciences, professeur de chimie appliquée à l'Ecole supérieure des sciences de Rouen. 1 volume grand in-8°, avec 225 figures dans le texte 20 fr.

Chimie médicale et pharmaceutique.

Traité de chimie minérale, médicale et pharmaceutique, par le Dr R. HUGUER, professeur de chimie et de toxicologie à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, pharmacien en chef des hospices, inspecteur des pharmacies, ex-interne lauréat des hôpitaux de Paris. 2^e édition. 1 volume grand in-8° de plus de 1 000 pages, avec 427 figures dans le texte 15 fr.

Cours élémentaire de chimie.

Cours élémentaire de chimie professé à la Faculté des sciences de Paris pour les candidats au Certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (P. C. N.), par A. JOANNIS. 3^e édition, 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié 10 fr.

On vend séparément :

- Première partie : Généralités, mécanique chimique, métalloïdes. 3 fr. 50
- Deuxième partie : Métaux 4 fr. 50
- Troisième partie : Chimie organique 3 fr. 50
- Quatrième partie : Chimie analytique. 1 fr. 50

Chimie organique.

Traité élémentaire de chimie organique, par A. BERNTSEN, directeur scientifique de la société *Badische anilin und soda fabriek*, ancien professeur à l'université de Heidelberg, traduit sur la 6^e édition allemande par M. CROFFEL (introduction et série aromatique) et B. SUAIS (série grasse), chimistes au laboratoire de recherches de l'usine Poirrier. 1 volume in-8°. Relié. 15 fr.

Physico-chimie.

Traité élémentaire de physico-chimie ou lois générales et théories nouvelles des actions chimiques, à l'usage des chimistes, des biologistes et des élèves des grandes écoles, par EMM. POZZI-ESCOR, chef du service des recherches de chimie pure à l'Institut scientifique et industriel de Malzeville-Nancy, avec préface de EUG. JACQUEMIN, directeur honoraire de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Nancy. 1 volume grand in-8°. Relié. 20 fr.

Mesures Physico-chimiques.

Manuel pratique des mesures physico-chimiques. Calculs, mesure des longueurs, pesées, mesure et réglage de la température, thermostatique, travail du verre, mesure des pressions, volume, densité, dilatation par la chaleur, points d'ébullition, tensions de vapeurs, points critiques, mesures calorimétriques, mesures optiques, frottement interne, tension superficielle ; diffusion, solubilités, détermination des poids moléculaires dans les solutions, mesures électriques, généralités, technique, force électromotrice, conductibilité des électrolytes, constances diélectriques, quantité d'électricité, voltamètre à poids, mesure électrique des températures, dynamique chimique. Emploi des méthodes physico-chimiques pour les questions chimiques, etc.,

par W. OSTWALD, directeur et R. LURER, sous-directeur de l'Institut de Chimie Physique de l'Université de Leipzig, traduit sur la deuxième édition allemande par Ad. JOUVE, ingénieur, ancien préparateur de chimie à l'École polytechnique, 1 volume grand in-8° contenant 319 figures dans le texte. Relié 20 fr.

Lois générales de la Chimie.

Lois générales de la Chimie. Lois chimiques des masses, lois chimiques de l'énergie, lois chimiques relatives aux réactions réversibles, résistances passives dans les transformations chimiques et procédés pour les surmonter ; introduction du cours de chimie générale professé à l'École nationale des mines, par G. CHESNEAU, ingénieur en chef des mines. 1 volume grand in-8° avec figures dans le texte. 7 fr. 50

Électro-Chimie.

Traité théorique et pratique d'électro-chimie. Constantes chimiques, mécaniques et électriques. Systèmes électrolytiques. Lois générales de l'électrolyse. Théorie de l'électrolyse. Traitement électrolytique des composés chimiques. Electrolyse appliquée à la chimie organique. Réaction chimique de l'étincelle et de l'effluve électriques, par ADOLPHE MINET, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume in-8°, contenant 206 figures dans le texte. Relié 18 fr.

Industries électro-chimiques.

Les industries électro-chimiques. Traité pratique de la fabrication électro-chimique des métalloïdes et de leurs composés, du chlore, des alcalis et des composés du chlore, de l'ozone, de l'acide nitrique, des métaux alcalins et alcalino-terreux, des métaux usuels, du cuivre et du nickel électrolytiques, des métaux rares ou destinés à des usages spéciaux, des composés organiques, par J. ESCARD, ingénieur civil, ancien élève du Laboratoire central de la société internationale des électriciens. 1 volume grand in-8°, avec 332 figures dans le texte. Relié 25 fr.

Manuel du chimiste métallurgiste.

Manuel de laboratoire pour le chimiste métallurgiste de l'industrie du fer. Minerais, fer et acier, scories, fondants basiques, fondants acides et produits réfractaires, charbons et coques, gaz, par Max ORFÈVE, traduit de l'allemand par Ad. JOUVE, ingénieur conseil, ancien préparateur de chimie à l'École polytechnique. 1 volume in-8° avec figures dans le texte. 3 fr. 50

Manuel du chimiste métallurgiste.

Manuel du chimiste métallurgiste pour l'industrie des métaux autres que le fer, par H. NISSEKSON, ingénieur, et W. POHL, Docteur ès sciences, traduit de l'allemand par Ad. JOUVE, ingénieur-conseil. 1 volume in-8°. 5 fr.

Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur. Prélèvement et préparation des échantillons, opérations chimiques du laboratoire d'analyses métallurgiques, analyse et essai des combustibles, analyse des gaz, analyse et essai des matériaux réfractaires, analyse des eaux industrielles, analyse des minerais et des métaux, alliages, laitiers, scories, produits métallurgiques divers, etc., par L. CAMERBON, chimiste métallurgiste, essayeur de commerce et fondateur du Laboratoire d'analyses métallurgiques et industrielles de Saint-Nazaire, précédé d'une préface de M. P. MAHLER, ingénieur civil des mines. Ouvrage honoré d'un prix de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. 2^e édition, revue, corrigée et augmentée avec la collaboration de C. CAMERBON, chimiste essayeur du commerce. 1 volume grand in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte. Relié 30 fr.

Analyses des matériaux d'aciéries et des alliages.

Analyses des matériaux d'aciéries, analyse de l'acier, analyse des fontes, analyse des alliages métallurgiques, analyses rapides au fourneau, analyse des minerais, analyse des matériaux réfractaires, analyse des laitiers et scories, analyse des combustibles, analyse des eaux de générateurs, incrustations, etc. Analyse microscopique de l'acier. Pyrométrie, calorimétrie, données numériques, par HARRY BHEARLEY et FRÉD. ISOBERTON, traduit de l'anglais et augmenté, par E. BAZIN, ingénieur chimiste

métallurgiste, préface de G. ARTH, professeur de chimie industrielle, directeur de l'Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy, 1 volume grand in-8°, contenant 102 figures dans le texte, suivi d'un appendice. Relié 25 fr.

Analyse des laboratoires d'aciéries Thomas.

Méthodes d'analyses des laboratoires d'aciéries Thomas. Échantillonnage. Préparation. Dosages. Calculs à l'usage du personnel des chimistes et des manipulateurs, par ALBERT WENZELUS, chef de laboratoire aux établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-18, contenant 19 figures dans le texte. Relié 4 fr.

Docimasia.

Docimasia. Traité d'analyse des substances minérales, par RIVOR, ingénieur en chef des mines, professeur de docimasia à l'École des mines de Paris. 2^e édition. 5 volumes grand in-8°. 50 fr.

Analyse chimique minérale quantitative.

Précis d'analyse chimique quantitative des substances minérales, généralités, analyse volumétrique, analyse des gaz, analyse par électrolyse, analyse pondérale en exemples, applications et méthodes d'analyses spéciales, calcul des analyses, contrôle des poids et des appareils de mesure, tables pour le calcul des analyses pondérales, tables des principaux exemples mentionnés, des méthodes de dosage, de séparation etc. par le Dr CARL FREIDHEIM, professeur de chimie minérale, analytique et industrielle à l'Université de Berne. Traduit d'après la 8^e édition allemande par le Dr L. GAUMEN. 1 volume in-8°, contenant 42 figures dans le texte. Relié 18 fr.

Manuel d'analyse chimique.

Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux, par EUG. PROST, docteur ès sciences, chargé de cours à l'Université de Liège. 1 volume in-8°, avec 43 figures dans le texte. Relié. 12 fr. 50

Analyse chimique minérale.

Analyse chimique minérale qualitative et quantitative. Choix des méthodes par EUG. PROST, docteur ès sciences, chargé de cours à l'Université de Liège. 1 volume in-8° avec figures dans le texte. Relié. 12 fr. 50

Analyse chimique.

Traité d'analyse chimique des substances commerciales, minérales et organiques. Analyse qualitative, analyse quantitative. Métalloïdes, métaux, substances organiques, matières tannantes, terres arables, engrais, substances alimentaires, boissons fermentées, matières colorantes naturelles, matières diverses, par R. JACQUAUX. 2^e édition. 1 volume grand in-8° avec figures dans le texte. Relié 20 fr.

Dictionnaire d'analyse.

Dictionnaire d'analyse des substances organiques, industrielles et commerciales, par ADOLPHE BERNARD, docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des sciences de Rouen. 1 volume in-8° avec figures dans le texte. Relié 10 fr.

Organisation et outillage du laboratoire d'essais.

Le laboratoire d'essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines du conservatoire national des Arts et Métiers, son organisation, son outillage, par A. PÉNOT, directeur du Laboratoire. 1 brochure in-8°. 1 fr. 50
Mémoire N° 1 du Bulletin des Laboratoires d'essais.

Méthodes de travail pour le laboratoire.

Méthodes de travail pour les laboratoires de chimie organique, par le Dr LASSAR COHN, professeur de chimie à l'université de Königsberg, traduit de l'allemand par E. ACKERMANN, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12 avec figures dans le texte Relié. 7 fr. 5

Manipulations chimiques.

Manipulations chimiques qualitatives et quantitatives préparatoires à l'étude systématique de l'analyse, 4^e édition, par L. L. DE KONINCK, ingénieur honoraire des mines, professeur à l'Université de Liège. 1 volume in-12, avec 25 figures dans le texte. Cartonné. 2 fr. 50

Industrie des cyanures.

L'industrie des cyanures, étude théorique et industrielle. Généralités. Etude physique et chimique du cyanogène et de ses dérivés. Caractères analytiques. Données thermo-chimiques sur les composés cyanés. Etude commerciale et industrielle. Fabrication des cyanures, des ferrocyanures, des ferricyanures, des sulfocyanures, du bleu de Prusse. Applications des composés cyanés. Renseignements physiques ou chimiques sur les composés cyanés, par R. ROBIN, ingénieur chimiste diplômé de l'École de physique et de chimie de Paris, et M. LANGLEN, ingénieur chimiste, lauréat du Conservatoire national des Arts et Métiers. 1 volume grand in-8^e avec figures dans le texte. 45 fr.

Industries du zinc et de l'acide sulfurique.

Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique, par E. C. PROST, chef des travaux et répétiteur du cours de chimie analytique à l'Université de Liège, et V. HASSKINDEN, chimiste-industriel. 1 volume grand in-8^e, avec figures dans le texte. 7 fr. 50

Essais des minerais.

Essais des minerais par la voie sèche. Antimoine, argent, bismuth, cuivre, étain, fer, mercure, nickel, cobalt, or, platine, plomb, zinc, par L. CAMPREDON, chimiste métallurgiste, essayeur de commerce. 1 volume in-18. 3 fr.

Essais de minerais de fer.

Des fraudes dans les essais contradictoires de minerais de fer, par J. THOYOT. Une brochure in-8^e. 1 fr.

Dosage du soufre.

Dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie, par L. CAMPREDON, chimiste métallurgiste. 1 volume grand in-8^e. 7 fr. 50

Essais au chalumeau.

Instructions pratiques concernant la conduite des essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau à l'usage des prospecteurs, mineurs, essayeurs, etc., par E. L. FLETCHER, traduites et interprétées avec l'autorisation de l'auteur, par K. MORINCAU, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, relié. 6 fr.

Eaux minérales de la France.

Les eaux minérales de la France. Études chimiques et géologiques entreprises conformément au vœu émis par l'Académie de médecine, sous les auspices du Comité consultatif d'hygiène publique de France, par E. JACQUOT, inspecteur général des mines, membre du Comité d'hygiène, et WILTM, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Lille. 1 volume grand in-8^e, avec 21 figures dans le texte et une carte. 20 fr.

Combustions spontanées.

Étude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, par E. TABARIES GRANDSAIGNES, membre de la Société chimique de Paris et de la Société géologique de France, avocat, sous-chef du contentieux à la Compagnie des chemins de fer de l'Ouest. 1 volume grand in-8^e. 7 fr. 50

Matières colorantes artificielles.

Traité pratique des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par A.-M. VILLON, ingénieur chimiste. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. 20 fr.

Traité de la Teinture et de l'Impression.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles, par J. DÉPIERRE. 5 volumes in-8°, reliés. 190 fr.

Première partie : Les couleurs d'aniline. 1 volume grand in-8°, contenant 221 échantillons et 12 tableaux, dont 6 avec indication en couleur des réactions caractéristiques. Relié. 40 fr.

Deuxième partie : L'alizarine artificielle et ses dérivés. 1 volume grand in-8° contenant 181 échantillons, tant imprimés que teints sur coton jute, etc., 19 planches hors texte et 108 figures, relié. *Ne se vend plus séparément*

Troisième partie : Le noir d'aniline, l'indigo naturel, l'indigo artificiel, impression sur laine. 1 volume grand in-8° contenant 176 échantillons, 10 planches hors texte, 31 figures et 1 carte. Relié. 35 fr.

Quatrième partie : Couleurs azoïques fixées directement sur la fibre, couleurs azophores, etc., leurs applications sur les diverses fibres, genres divers dérivés de ces applications, nouvelles matières colorantes artificielles rouges. 1 volume grand in-8° contenant 200 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, laine, soie, etc., 3 planches hors texte. Relié. 35 fr.

Cinquième partie : Nouvelles matières colorantes artificielles, oranges, jaunes, bleues, vertes, violettes, noires, etc. Nouveaux procédés de rouge turc, noir d'aniline, indigo artificiel, viscosse, opaline, gaufrés, trainés, reversibles, enlevages, etc. 1 volume grand in-8° contenant 400 échantillons, tant imprimés que teints, sur coton, laine, soie, papier, cuir, etc., 168 figures et des tableaux intercalés dans le texte. et hors texte. Relié. 40 fr.

Impression des tissus de coton.

L'impression des tissus de coton. — Blanchiment. — Impression. — Teinture, par ANTONIO SASSONE, ancien directeur de la section de teinture à l'École technique de Manchester, principal rédacteur du journal *The Textile Manufacturer*. Traduit de l'anglais par J.-A. MORSELLIER, chimiste, répétiteur de technologie et de chimie à l'École supérieure de commerce de Paris. 1 fort volume in-8° et un atlas de 38 planches, suivi de 14 cartes d'échantillons. Relié. 30 fr.

Progrès récents dans la teinture et l'impression des tissus.

Les progrès récents dans la teinture et l'impression des tissus et d'autres fibres, par ANTONIO SASSONE. 1 volume in-8°, avec 26 planches de figures de machines et 15 planches d'échantillons. 10 fr.

Apprêts des tissus.

Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton blancs, teints et imprimés, par JOSEPH DÉPIERRE, chimiste manufacturier, 3^e édition française, revue, corrigée et considérablement augmentée. 1 fort volume in-8° de 650 pages, contenant 112 échantillons de tissus, 20 échantillons sur papier, 281 figures, 20 planches hors texte, une carte de spécimens de gravure pour simili-soie. Relié. 40 fr.

Blanchissage et apprêt du linge.

Le blanchissage et l'apprêt du linge. Nature des objets à blanchir, théorie du blanchissage, produits chimiques employés dans le blanchissage, blanchissage proprement dit, blanchissage industriel, lessivage, stérilisation et désinfection, apprêts, par L. VÉRFEL. 1 volume in-18 avec 73 figures dans le texte. 3 fr.

La Garance.

Dictionnaire bibliographique de la garance, par CLOUX ET DÉPIERRE. 1 volume grand in-8°. 10 fr.

Dégraissage. — Blanchiment.

Traité pratique du dégraissage et du blanchiment des tissus, des toiles, des écheveaux, de la flotte, etc., ainsi que du nettoyage et du détachage des vêtements et des ceintures, par A. GILLÉT. 1 volume in-8°, avec gravures dans le texte. 5 fr.

Matières de blanchiment.

Traité de la fabrication des matières de blanchiment. — Chlore et chlorure de chaux. — Liquides de blanchiment. — Ozone. — Peroxyde d'hydrogène. — Peroxyde de sodium. — Persulfate d'ammonium. — Percarbonate de potassium. — Permanganate de potassium. — Permaanganate de sodium. — Bioxyde de soufre ou acide sulfureux et sulfites. — Acides hydro-sulfureux et hydro-sulfites, par V. HOLZING, commissaire supérieur de l'office des brevets et professeur honoraire au muséum technologique de Vienne (Autriche), traduit de l'allemand par le Dr GAUTIER, 1 vol. in-8°, contenant 240 figures dans le texte. Relié 15 fr.

Machines à laver.

Monographie des machines à laver employées dans le blanchiment, la teinture des fils, écheveaux, chaînes, bobines, le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par JOSEPH DEPIERRE. 1 vol. in-8°, et atlas de 7 pl. 12 fr. 50

Épuration des eaux résiduaires.

L'épuration biologique artificielle des eaux résiduaires, par M. le professeur DUBAR, traduit par A. MARIELS, ingénieur civil. 1 brochure in-18 2 fr. 50

Traitement bactérien des eaux d'égout.

Le traitement bactérien des eaux d'égout, par G. THUDICHUM, traduit de l'anglais, par F. LAGNAY, ingénieur en chef des ponts et chaussées, à l'usage des conseillers municipaux et des ingénieurs municipaux. 1 volume in-8°. 2 fr. 50

Analyse de l'eau.

Guide pratique pour l'analyse de l'eau. Analyse chimique, micrographique et bactériologique, par le Dr W. OELMÜLLER, professeur d'hygiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la 2^e édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 volume in-8°, avec 77 figures dans le texte et une planche, relié 10 fr.

Épuration des eaux.

Traité de l'épuration des eaux naturelles et industrielles ; analyse et essais des eaux, inconvénients de l'impureté des eaux, examen des procédés physiques employés à l'épuration des eaux, épuration ou correction chimique, systèmes mixtes, corrections des eaux dans les chaudières, description et examen critique des appareils, épuration des eaux résiduelles, par DELMOREL. 1 volume grand in-8° avec 147 figures dans le texte, relié. 15 fr.

Épuration des eaux.

N. B. — Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des machines* et se vendent avec la livraison qui les renferme au prix de 2 fr. la livraison.

Appareil d'épuration et de filtration des eaux, système Pullen. Livraison de décembre 1890. 2 fr.

Note sur la filtration mécanique par tissus : filtres Loze et Helaers, Beiffeld-Danek, Rolikowski, Muller, Bontemps, Philippe, avec 1 planche. Livraison de juin 1891. 2 fr.

Épuration des eaux destinées à l'alimentation des chaudières à vapeur. Livraison d'août 1893 2 fr.

Traitement des eaux par la chaux avec 1 planche. Livraison de mai 1894. 2 fr.

Réchauffeur-épuration d'eau, système Chevallet. Livraison de juillet 1894. 2 fr.

Épuration d'eau d'alimentation, système Durand et C^o, avec 1 planche. Livraison de décembre 1894 2 fr.

Note sur l'épuration Chapsal, pour chaudières. Livraison d'avril 1895 2 fr.

Le filtrage dans l'épuration chimique des eaux. Livraison de mai 1895 des *Annales de la Construction*. 2 fr.

- La purification des eaux au point de vue bactériologique. Livraison d'octobre 1897 des *Annales de la Construction* 3 fr.
Epurateur, détartreur, réchauffeur de l'eau d'alimentation des chaudières, système Granddemange. Livraison de mars 1900 2 fr.
Épuration mécanique des eaux d'égout de Wiesbaden avec 2 planches. Livraison de mai 1904 des *Annales de la Construction* 2 fr.

Les eaux potables.

Les eaux potables et leur rôle hygiénique dans le département de Meurthe-et-Moselle, par le Dr E. LAMARCAZ, ingénieur des ponts et chaussées, directeur du Service municipal de Nancy. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° contenant 9 tableaux et 12 planches. 20 fr.

Fabrication du gaz.

Traité théorique et pratique de la fabrication du gaz. Aide-mémoire et formulaire: Combustibles minéraux, appareils de distillation, appareils de chauffage, chauffage des fours, cheminées, distillation de la houille, étude du gaz d'éclairage, épuration, extraction, mesurage du gaz fabriqué, emmagasinage du gaz, émission, distribution du gaz, mesurage du gaz chez les abonnés, emploi du gaz à l'éclairage, au chauffage, à la ventilation et à la production de la force motrice, photométrie, eaux ammoniacales, goudron, coke, prix de revient du gaz; à l'usage des ingénieurs, directeurs et constructeurs d'usines à gaz, par ERNEST BODIAS, ingénieur des arts et manufactures, directeur d'usines à gaz et M. FÉCNOU, ancien élève de l'École polytechnique. Ingénieur d'usines à gaz. 2^e édition, revue et mise à jour. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte. Relié 25 fr.

Fabrication du gaz.

N. B. — Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des machines* et se vendent avec la livraison qui les renferme au prix de 2 fr. la livraison.

- Usine à gaz d'huile pour l'éclairage des wagons, en Allemagne, avec 1 pl. Livraison de février 1881. 2 fr.
Appareil automatique Bon, pour la fabrication de l'acétylène. Livraison de septembre 1896. 2 fr.
Procédés d'enrichissement du gaz d'éclairage, avec 1 planche. Livraison de septembre 1897. 2 fr.
Appareil électrique pour le chargement des cornues à gaz, système P. Sarrasin avec 2 planches doubles. Livraisons d'octobre et novembre 1903 4 fr.
Installation d'une usine à gaz de chauffage pour la Société industrielle et commerciale des métaux à Saint-Denis (Seine), système Lencauchez, avec 2 planches doubles. Livraisons de juillet et août 1890 4 fr.

Distribution du gaz.

Calcul des conduites de distribution du gaz d'éclairage et de chauffage, par D. MONTEF. 1 volume in-4°. 10 fr

Épuration du gaz.

Tambours-laveurs, système Holmes, avec 1 planche. Cette étude a paru dans la livraison de septembre 1903 du *Portefeuille des Machines*. Prix de la livraison. 2 fr.

Gazomètres.

Gazomètre télescopique, à trois levées, à Glasgow, avec 2 planches. Ce mémoire a paru dans les livraisons de novembre et de décembre 1895 des *Annales de la Construction*. Prix de ces 2 livraisons. 4 fr.

Acétylène.

Guide pratique de l'acétyléniste. Le carbure de calcium, l'acétylène, applications de l'acétylène à l'éclairage privé et public. Réglementation administrative concernant l'emploi de l'acétylène. Renseignements techniques, par R. ROBISZ, ingénieur chimiste diplômé de l'École de physique et de chimie de Paris. 1 volume in-8° avec 63 figures dans le texte 10 fr.

Aérodynamique.

Aérodynamique ou mécanique des gaz, par PERRON DE MONDESIR, ingénieur en chef des ponts et chaussées. 1 brochure grand in-8° 2 fr. 50

L'éclairage à Paris.

L'éclairage à Paris. Etude technique des divers modes d'éclairage employés à Paris sur la voie publique, dans les promenades et jardins, dans les monuments, les gares, les théâtres, les grands magasins, etc., et dans les maisons particulières. — Gaz, électricité, pétrole, huile, etc.; usines et stations centrales, canalisation et appareils d'éclairage, organisation administrative et commerciale, rapports des Compagnies avec la ville; traités et conventions; calcul de l'éclairage des voies publiques; prix de revient, par HENRI MARÉCHAL, ingénieur des ponts et chaussées et du service municipal de la ville de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 231 figures dans le texte. Relié 20 fr.

Générateur à gaz.

Générateur à gaz, système Dowson, pour la fabrication d'un gaz propre au chauffage et à l'emploi dans les moteurs à gaz et plus économique que le gaz d'éclairage, avec 1 planche. Ce mémoire a paru dans la livraison de janvier 1882 du *Portefeuille des machines*. Prix de la livraison 2 fr.

Fabrication de la soude.

Traité de la fabrication de la soude d'après le procédé à l'ammoniaque. Développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, préparation de la chaux et de l'acide carbonique, préparation de la saumure ammoniacale, précipitation du carbonate de sodium, séparation du bicarbonate de sodium avec l'eau mère ou filtration-décomposition du carbonate de sodium en monocarbonate, sodium et acide carbonique ou calcination, régénération ou distillation de l'ammoniac, traitement et utilisation des eaux résiduelles, calcul de la consommation de force dans les différentes phases du procédé à l'ammoniaque pour une fabrication de 10.000 kilogs de soude en 24 heures, consommation des matières premières et prix de revient de la soude à l'ammoniaque, contrôle du travail, par H. SCHAFER, ingénieur chimiste, traduit de l'allemand, par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 124 figures dans le texte et 3 planches hors texte. Relié 18 fr.

Fabrication des bières.

Traité complet de la fabrication des bières. Historique. Statistique. Législation. *Etude des matières premières*, l'eau, le houblon, l'orge, *Maltage*. Théorie du maltage. Technique du maltage. Analyse du malt. Gas des grains crus. Installation d'une malterie. Livres de maltage. Succédanés du malt. *Levure*. Reproduction de la levure. Nutrition de la levure. Produits de la vie des cellules. Fermentation. *Autres microbes*. Moisissures. Bactéries. *Données microbiologiques*. Sélection naturelle de la levure. Culture des levures pures. Examen microscopique de la levure. *Fabrication proprement dite*. Brassage. Cuison du mout. Refroidissement des mouts. Cuves guilloires. Fermentation des bières. Maladies de la bière, falsification de la bière. Installation générale d'une brasserie. Extrait de la loi de finances du 30 mai 1899 modifiée par celle du 31 décembre 1901. Analyse de l'eau. Machines à glace, par G. MOREAU et LUCIEN LÉVY, professeurs à l'École nationale des Industries agricoles de Douai, 1 volume grand in-8° avec 13 figures dans le texte et 5 planches hors texte. Relié 25 fr.

Brasserie.

Traité complet théorique et pratique de la fabrication de la bière et du malt comprenant la description de tous les procédés, machines et appareils les plus récents, suivi du texte de la législation fiscale régissant la brasserie dans divers pays, par J. CARTUYVELS et CHARLES STAMMER. 1 volume grand in-8°, avec 150 figures sur bois 20 fr.

Distillerie.

Manuel de Distillerie. Guide, pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées, par le Dr M. BUCHFLER, directeur de l'Institut technique de distillerie de Weihenstephan (Bavière), traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions, par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8° avec 156 figures dans le texte. Relié 20 fr.

Fabrication des cuirs.

Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux. Tannage, corroyage, hongroyage, mégisserie, chamoiserie, parcheminerie, cuirs vernis, maroquins, fourrures, courroies, selles, équipements militaires, harnais, théorie du tannage, statistique des cuirs et des peaux, par VULLON. 1 volume grand in-8° contenant 128 figures dans le texte 18 fr.

Appareils de séchage.

N. B. — Les études ci-dessous ont paru dans le *Portefeuille des Machines*, et se vendent avec la livraison qui les renferme au prix de 2 francs la livraison.

Presse cylindrique à sécher instantanément la tannée, avec 1 planche. Livraison d'octobre 1877 2 fr.

Appareils de séchage système Stormer, système Coignet et système Mongin, avec 1 planche. Livraison de décembre 1883 2 fr.

Industrie céramique.

Les industries céramiques par LÉON LEFÈVRE, ingénieur.

1^{re} fascicule. Argiles et kaolins, généralités, analyse et essais des argiles, exploitations des argiles et kaolins. Matières premières naturelles différentes des argiles et kaolins. 1 volume in-4° contenant 60 figures dans le texte 5 fr.
L'ouvrage comprendra 3 fascicules et coûtera environ 25 francs.

Emplois chimiques du bois.

Traité pratique des emplois chimiques du bois. Historique de la distillation du bois. Matières premières de la distillation du bois. Modifications chimiques éprouvées par le bois soumis à la distillation sèche. Disposition des usines de carbonisation du bois et conduite de l'opération. Dispositions générales d'une usine de carbonisation du bois. Conditions et frais d'établissement et calcul du rendement d'une usine de carbonisation du bois. Traitement des produits bruts de la carbonisation du bois : goudron, acétate de chaux, esprit de bois, charbon de bois. Fabrication de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone et autres produits dérivés, par M. KILAR, ingénieur chimiste de la Société F. H. Meyer de Hanovre Hainholz, traduit de l'allemand, par le Dr GAURIER. 1 volume grand in-8° contenant 59 figures dans le texte. Relié. 15 fr.

Conservation des bois et des substances alimentaires.

Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et des diverses matières organiques, par PAULET. 1 volume grand in-8°. 9 fr.

Traité de Savonnerie.

Traité pratique de savonnerie. Matières premières, matériel, procédés de fabrication de savons de toute nature, par EDOUARD MORIS, ingénieur chimiste. Ouvrage couronné par la Société industrielle du Nord de la France. 3^e édition complètement remaniée (*en préparation*).

Fabrication des savons.

Études sur la constitution des savons du commerce dans ses rapports avec la fabrication. Théorie, expérimentation. Savons liquides obtenus avec : l'huile de sésame, la pâte de resseuse, l'huile de pavot, la graisse de porc, le suif de bœuf, l'huile de lin, l'huile de pulpes d'olive, à l'oléine de saponification, à la stéarine de saponification, à l'huile de coton, à l'huile d'arachide, à l'huile de ricin, à l'huile de colza, à l'huile de coprah, etc., par F. MERKLEN, directeur de savonnerie à Marseille, avec une préface de M. A. HALLER, membre de l'Institut. 1 volume grand in-8° 6 fr.

Les Huiles essentielles.

Les Huiles essentielles et leurs principaux constituants : alcools terpéniques et leurs éthers. — Aldéhydes. — Cétones. — Lactones. — Phénols et dérivés. — Aldéhydes-phénols. — Cinéol. — Terpènes et sesquiterpènes. — Éthers d'alcools de la série grasse. — Composés sulfurés. — Corps à sérier, par E. CHARABOT, professeur d'essais

et analyses à l'Institut commercial, examinateur dans les jurys des Ecoles supérieures de commerce de Paris, J. DUPONT, chimiste industriel, ancien préparateur au Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris et L. PILLER, ingénieur chimiste, distillateur d'huiles essentielles, avec une préface de E. GRIMAUD, membre de l'Institut. Un très fort volume in-8° 20 fr.

Aide-mémoire de sucrerie.

Aide-mémoire de sucrerie. Renseignements chimiques, renseignements techniques, renseignements agricoles, par D. SIBIRSKY, ingénieur-chimiste, conseil technique de sucrerie et de distillerie. 1 volume in-42, avec de nombreux tableaux. Relié. 10 fr.

Sucrerie.

L'Industrie sucrière à l'exposition agricole et forestière de Vienne, en 1889, avec 2 planches. Ce mémoire a paru dans les livraisons de février et mars 1892 du *Portefeuille des machines*. Prix de ces 2 livraisons. 4 fr.

Vernis et huiles siccatives.

Vernis et huiles siccatives. Vernis volatils et vernis gras; matières premières, résines, dissolvants, colorants; huiles siccatives, propriétés et applications; travail des huiles à chaud et à froid, fabrication, emplois, essais des différents vernis, par Ach. LIVACHE, ingénieur civil des mines. 1 volume in 12. Relié. 40 fr.

Peinture industrielle.

Traité pratique de peinture industrielle. Provenances, fabrication, qualités, défauts et analyse des couleurs. Huiles, siccatifs, essences, vernis. Imitations de bois et de marbre. Dorure, bronzure. Peintures d'équipages et autres voitures. Procédés nouveaux, par A. SOURIS, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain. 1 volume grand in-8° contenant plusieurs planches hors texte 15 fr.

La peinture au blanc de zinc.

La peinture au blanc de zinc, son emploi. Formulaire de 100 dosages et préparations, par A. SOURIS, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain, chef aux ateliers de peinture du chemin de fer de l'Etat belge à Louvain. 1 brochure in-8°. 1 fr. 50

Le Fibrocol.

Conséquence imprévue de la lutte entre le blanc de zinc et la céruse. La peinture de l'avenir, le Fibrocol, par G. HUYVEAR, Ingénieur conseil, 1 brochure in-8°. 1 fr. 50

Huiles, essences, vernis, couleurs.

Les matières premières employées en imprimerie, art et peinture. Etude préparatoire et emploi des huiles, essences, vernis et couleurs, par RAOUL LÉMOINE, ingénieur chimiste et Ch. Du MAXOU, critique d'art. 1 volume grand in-8°. 6 fr.

Fabrication de l'huile.

Nouvelle machine pour la fabrication de l'huile, construite par les ateliers Kröbers à Hambourg, avec 1 planche. Ce mémoire a paru dans la livraison de novembre 1898 du *Portefeuille des machines*. Prix de la livraison. 2 fr.

Fabrication du papier.

Manuel de fabrication du papier. Cellulose. Structure physique des fibres. Plan de diagnose et d'analyse chimique des substances végétales. Résumé des caractères chimiques et physiques des principales matières premières. Traitement spécial des différentes fibres. Blanchiment. Rafinage. Collage. Charge. Coloration. Fabrication du papier à la cuve et à la machine. Salinage, coupe, etc. Soude caustique. Soude récupérée. Essais des papiers. Analyse chimique générale à l'usage des fabricants de papier. Emplacement convenable pour une papeterie. Action de l'ammoniac de cuire sur la cellulose, préparation du papier Willemsden. Statistique, par C. F. CROSS et

E. J. BÉVAN, traduit de l'anglais par L. DESMAREST, directeur des papeteries G. Maillet à Thiers. 1 volume in-8° avec 82 figures dans le texte et 2 planches hors texte. Relié. 15 fr.

Fabrication du papier.

Le papier, ou l'art de fabriquer le papier, traduction en français de *Papyrus sive ars conficiendæ Papyri*, par A. BLANCHET, avec le texte en latin de J. Imberdis. 1 volume in-12 imprimé sur papier à la forme 3 fr.

Fabrication du papier.

N. B. — Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des machines* et se vendent avec la livraison qui les renferme au prix de 2 fr. la livraison.

Installation d'une usine pour la fabrication de la pâte de bois pour papeteries, avec 1 planche. Livraison d'octobre 1877 2 fr.

Machine à fabriquer le papier à la forme, avec 1 planche. Livraison de décembre 1885 2 fr.

Atelier de MM. Prioux et Muçier pour la fabrication du papier couché à Bessé-sur-Bray (Sarthe), avec 2 planches. Livraison de mars 1899 des *Annales de la construction*. 2 fr.

Fabrication de la cellulose.

Traité pratique de la fabrication de la cellulose, à l'usage des directeurs techniques et commerciaux des fabriques de papier et de cellulose, des chefs d'atelier et des écoles professionnelles, par Max. SCHUBERT, directeur d'usine, traduit de l'allemand avec notes et additions, par E. BÉBAS, ancien élève de l'École Polytechnique, sous-directeur de la Société des Papeteries du Marais et de Sainte-Marie. 1 volume in-12, avec de nombreuses figures dans le texte. Relié. 10 fr.

Salines.

Appareils d'évaporation économique, système Piccard, de la saline de Salies-du-Salat avec 3 planches. Ce mémoire a paru dans les livraisons d'avril et mai 1883 du *Portefeuille des machines*. Prix de ces deux livraisons. 4 fr.

L'Institut de Chimie de l'Université de Liège.

L'Institut de chimie générale de l'Université de Liège; description de l'édifice et de ses installations spéciales, par W. SERRIN, membre de l'Académie de Belgique, professeur de chimie générale. 1 volume in-4°, avec 15 figures dans le texte et 5 planches. 6 fr.