

Section de l'Ingénieur



G. HALPHEN

ANALYSE

DES MATIÈRES GRASSES

GAUTHIER-VILLARS

MASSON & C^{IE}

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

A DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

HALPHEN — Analyse des Matières grasses

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopedie
scientifique des Aide-Memoire ; L. Isler, Secre-
taire general, 20, boulevard de Courcelles, Paris.*

N° 284 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

ANALYSE DES MATIÈRES GRASSES

PAR

M. G. HALPHEN

Chimiste en chef au Ministère du Commerce
Expert près le Tribunal de la Seine

PARIS

GAUTHIER-VILLARS

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

PRÉFACE

Lorsque, en 1900, M. Trillat, chef du service d'analyse et de chimie appliquée, à l'Institut Pasteur, me proposa de faire à ses élèves quelques conférences sur l'analyse des corps gras, j'acceptai avec plaisir cette occasion de présenter, d'une façon personnelle, le résumé des connaissances utiles pour cette étude.

Conçues dans un but essentiellement pratique, et s'adressant à la fois aux praticiens et aux chimistes moins expérimentés, ces conférences, réunies ici, forment, dans leur ensemble, un véritable guide pour l'analyse des corps gras.

Les chimistes y trouveront, en particulier, la description pratique des procédés à employer, l'énumération des constantes physiques et chimiques des corps gras usuels, en même temps que des aperçus nouveaux sur les relations qui existent entre elles, sur la façon de pratiquer l'analyse qualitative et de constater le degré de pureté des huiles et des graisses.

La plupart des tableaux contenus dans cet ouvrage ont été divisés en deux parties juxtaposées, comprenant : l'une, les matières d'origine végétale ; l'autre, les produits fournis par les animaux. Pour faciliter les recherches, on a substitué à l'ordre alphabétique, généralement employé, un classement établi suivant l'ordre décroissant des nombres.

A titre d'exemples, trois chapitres spéciaux ont été réservés à l'étude de l'huile d'olive, du beurre et du saindoux ; ils montrent comment l'application des méthodes exposées dans les chapitres précédents, peut permettre de formuler une opinion sur la nature et la pureté des échantillons examinés.

G. HALPHEN.

ANALYSE DES MATIÈRES GRASSES

GÉNÉRALITÉS

Éthers gras. — Les corps gras sont des produits complexes dans la composition desquels un certain nombre de principes immédiats se retrouvent toujours, parfois en proportions variables. Ce sont tous des éthers d'acides gras, que leurs propriétés physiques permettent de diviser en deux classes, comprenant les huiles proprement dites et les graisses, celles-ci se transformant en huiles par une élévation suffisante de température. Dans la catégorie des graisses rentrent aussi les cires.

Comme tous les éthers, ceux qui composent les corps gras sont susceptibles de se résoudre, sous l'influence des alcalis, en alcools qui restent libres et en acides gras que l'on obtient combinés à l'alcali sous forme de savons, qu'une addition d'acide minéral décompose aisément en mettant en liberté les acides gras.

Acides gras. — La nature de ces acides gras varie avec la sorte d'huile mise en expérience ; ce sont le plus souvent des produits riches en carbone, parmi lesquels on rencontre particulièrement les acides stéarique, palmitique et oléique, accompagnés d'homologues supérieurs ou inférieurs. Quand ils se rattachent à la série acétique, ces acides possèdent une formule du type $C^nH^{2n}O^2$, et sont saturés ; mais certains d'entre eux présentent 1, 2 et même 3 doubles liaisons et possèdent, de ce fait, des propriétés communes avec celles des carbures auxquels ils correspondent, tels que carbures éthyléniques et acétyléniques. C'est ainsi que les acides oléique, linoléique et linoléinique, jouissent de la propriété de se combiner aux éléments halogènes par simple addition et en proportions différentes, une molécule de chacun de ces acides pouvant respectivement fixer par addition, 2, 4 ou 6 atomes d'élément halogène.

Enfin, dans certaines huiles, on peut rencontrer des composés qui sont à la fois alcool et acide, ou qui proviennent de la décomposition avec perte d'eau d'acides-alcools, constituant ainsi des anhydrides. On les y trouve parfois à l'état naturel, comme dans l'huile de ricin, et fréquemment à la suite de phénomènes d'oxy-

dation effectués sous la double action de l'air et de la lumière ou de la chaleur.

Glycérides et Insaponifiable. — Le plus souvent, ces acides sont combinés à un alcool spécial, la glycérine, qui présente trois fonctions alcooliques. Dans les corps gras, les trois fonctions alcooliques de la glycérine sont éthérifiées par trois molécules d'acides gras qui peuvent être ou de même nature ou de nature différente, constituant un groupe de corps désignés sous le nom de glycérides. Dans les cires, au contraire, on ne rencontre pas de glycérine, mais on y trouve des alcools supérieurs également combinés aux acides gras. Les corps gras peuvent renfermer, en outre, des alcools spéciaux, des hydrocarbures et un peu de matière colorante ; à part quelques exceptions, telles que certaines huiles d'animaux marins et les cires, les corps gras ne contiennent que peu de ces matières ; aussi a-t-on l'habitude d'en effectuer le dosage global en dénommant « insaponifiable » toutes les substances qui, après saponification par les alcalis, sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'éther sulfurique ou l'éther de pétrole.

Acides solubles et volatils. — Suivant qu'ils sont ou pauvres ou riches en carbone, les acides gras sont solubles ou insolubles dans l'eau ;

l'acide butyrique est, par exemple, soluble dans l'eau, tandis que l'acide stéarique y est tout à fait insoluble ; les acides solubles s'entraînent facilement quand, dans leur solution aqueuse, on produit de la vapeur sous la pression habituelle, tandis que les acides insolubles ne sont pas entraînés. Entre ces deux classes de produits, se trouvent des acides intermédiaires : les uns se dissolvent dans l'eau, mais ne se laissent pas entraîner par la vapeur d'eau à la pression ordinaire, tandis que les autres se laissent entraîner par la vapeur, mais sont insolubles dans l'eau.

Les acides qui nous occupent possèdent une propriété commune : ils sont tous monobasiques, c'est-à-dire qu'une molécule de chacun d'eux est rigoureusement saturée par 56,1 grammes de potasse KOH ⁽¹⁾. Or, les poids moléculaires des acides varient avec la teneur en carbone et, pour une même teneur en carbone, avec la nature de la série à laquelle ils appartiennent ; il en résulte qu'un gramme de chacun de ces acides exigera, pour sa neutralisation, une quantité de potasse inversement proportionnelle à son poids moléculaire. Ce nombre, très utile à

(1) 56,1 est le poids moléculaire de KOH.

connaître, est désigné sous le nom de *chiffre de l'acide ou indice de saponification interne*.

Effets de la saponification. — Il résulte de l'exposé précédent que la saponification d'une huile fixe par un alcali fournira un savon qui, dissous dans l'eau et traité par un acide minéral fort, donnera :

1° Une couche aqueuse sous-jacente renfermant :

Glycérine.

Acides gras solubles { Volatils.

{ Fixes.

Sel minéral.

Acide minéral en excès.

2° Une couche supérieure, solide ou liquide, contenant :

Acides gras insolubles	}	Volatils.	}	Saturés	{	A teneur en carbone variable.
		Fixes				

Oxyacides gras.

Hydrocarbures.

Alcools insolubles.

Cholestérine et phytostérine.

Matière colorante.

La séparation de ces différents groupes de corps présente, au point de vue analytique, la plus grande importance et nécessite les opérations suivantes :

1° Détermination de l'indice de saponification ou indice de Kœttstorfer. — Saponification par une quantité exactement connue, A, de potasse ou de soude employée en excès, et estimation de la quantité B d'alcali n'ayant pas pris part à la réaction, de façon à apprécier la proportion A-B d'alcali employée pour la saponification, c'est-à-dire pour donner des sels alcalins avec les acides gras primitivement combinés à la glycérine. Le résultat de cette opération est une solution des acides gras sous forme de savons de potasse ou de soude (voir p. 67) ;

2° Dosage des acides solubles et insolubles. Procédé Planchon. Indice de Hehner. — Décomposition de ces savons par un acide minéral et estimation, d'une part, par un simple titrage alcalimétrique, des quantités d'acides organiques qui restent solubles dans l'eau et, d'autre part, de ceux qui, y étant insolubles, s'en séparent sous forme de flocons que la chaleur transforme en couche huileuse plus légère que l'eau, au-dessus de laquelle elle vient flotter, ce qui permet d'en effectuer la séparation

et la pesée directe et d'obtenir ainsi l'indice de Hefner (voir p. 76 et 81) ;

3° Dosage des acides volatils ou indice de Reichert-Meissl-Wollny. — Saponification de la matière grasse en essai, décomposition du savon formé, au moyen d'un excès d'acide minéral fixe et ébullition avec de l'eau, de façon à entraîner les acides volatils que l'on condense par refroidissement et dont on apprécie la quantité par un dosage acidimétrique (voir p. 77) ;

4° Évaluation des doubles liaisons, ou indice d'iode, ou indice de Hübl des acides gras. — Examen d'une portion des acides gras insolubles dans l'eau en vue de déterminer la quantité O d'éléments halogènes qu'ils peuvent fixer et, par suite, d'apprécier le nombre de doubles liaisons qu'ils renferment ⁽¹⁾ (voir p. 85) ;

5° Dosage des acides non saturés improprement appelés acides liquides. — Séparation d'une autre portion de ces acides gras en acides appartenant à la série saturée, et en acides possédant une ou plusieurs doubles liaisons, séparation qu'on effectue en profitant des différences de solubilité des sels de plomb ou des sels de zinc

(1) Par indice de Hübl ou indice d'iode, on entend généralement, la quantité d'iode que peut fixer une *huile*, et qui n'est pas identique à celle que peuvent fixer les *acides gras* extraits de cette huile (voir p. 86).

dans des solvants convenablement choisis (voir p. 96).

Appréciation de la quantité P d'éléments halogènes que peut fixer 1 gramme des acides incomplets ainsi séparés.

Estimation de la proportion d'acides non saturés, habituellement désignés sous le nom d'acides liquides, par le calcul du rapport $\frac{O}{P}$ des nombres obtenus précédemment ;

6° Détermination de l'indice d'acétyle ou indice de Benedikt. — Détermination de l'indice d'acétyle, c'est-à-dire des quantités d'anhydride acétique qui, en réagissant sur les acides gras hydroxylés, sont capables de se substituer à l'hydrogène de la fonction alcoolique pour donner des corps à la fois éther et acide dont on sature exactement l'acidité pour obtenir des sels à fonction éther ; puis saponification de ces composés par une quantité connue de potasse. Comme résultat de cette saponification la fonction éther est détruite avec mise en liberté d'acide acétique qui, en présence de l'alcali employé à la saponification, se sature. Il suffit alors d'évaluer, par un dosage alcalimétrique, l'alcalinité de la liqueur pour en déduire la quantité de potasse saturée par l'acide acétique libéré, et obtenir l'indice d'acétyle (voir p. 101) ;

7° Dosage de l'insaponifiable. — Épuisement par un liquide organique des solutions de savon, pour en extraire les principes autres que la glycérine et le savon, de façon à peser, après distillation ou évaporation du solvant, l'ensemble des matières désignées sous le nom d'« insaponifiable » (voir p. 110).

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

Préparation des échantillons. — Avant de procéder à l'analyse, il faut d'abord rendre parfaitement homogène l'échantillon. Pour cela, on mélange la matière à examiner, en la transvasant à deux ou trois reprises d'un vase dans un autre, et en ayant soin de laisser le liquide couler le long des parois afin d'éviter la formation de bulles d'air qui ne s'échapperaient que lentement et dont la présence pourrait modifier les indications ultérieures. Cette précaution est indispensable car, en dépit des apparences contraires, les corps gras ne se mélangent souvent que malaisément et donnent fréquemment lieu à des séparations. C'est ainsi, par exemple, que des mélanges d'huile de baleine ou d'huile de faine avec l'huile de colza se séparent en moins de huit jours.

Lorsque l'échantillon liquide renferme soit un dépôt, soit un trouble, il faut le chauffer progressivement au bain-marie, en agitant souvent, de

façon à faire rentrer en dissolution les portions qui s'étaient séparées. Il arrive parfois que des huiles troubles ne s'éclaircissent pas lorsqu'on les chauffe modérément. Dans ce cas, le trouble est produit, non par des matières grasses, mais par d'autres substances, en général, par l'eau qui provient d'un embouteillage dans des récipients imparfaitement desséchés. Un repos prolongé permet facilement de rendre à l'huile sa limpidité, mais on en sépare plus facilement l'eau et les matières étrangères en la jetant sur un grand filtre à plis. La filtration qui s'effectue lentement fournit un produit habituellement limpide. Quant aux matières grasses solides, elles doivent être fondues à une température aussi basse que possible et conservées à l'état de fusion tout le temps utile pour assurer la séparation totale de la matière grasse, rendue homogène par agitation, et dont on filtre une partie à chaud sur un filtre à plis, couvert par une plaque de verre et placé dans une étuve à température convenable pour éviter le retour à l'état solide pendant la filtration. L'action de la chaleur ne doit être maintenue que juste le temps nécessaire à la réalisation de cette opération ; si elle était poursuivie trop longtemps, il pourrait en résulter, soit un accroissement d'a-

acité, soit une absorption d'oxygène susceptible d'influencer les résultats des déterminations ultérieures. Il arrive parfois que l'expert a à se prononcer sur un produit ancien, « ranci » comme disent les techniciens, dans lequel se trouvent des proportions importantes d'acides libres ou des quantités variables d'acides gras oxydés. Lorsque le rancissement n'est pas trop exagéré et que la matière à expérimenter n'est pas une huile siccative, on se contente habituellement de la faire bouillir au bain-marie à deux reprises successives et, chaque fois, avec un demi-volume 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 autour duquel serpente un tuyau en plomb ou en étain dans lequel circule de l'eau chaude. On facilite de cette façon la séparation de la matière grasse et de l'alcool que l'on décante. Il ne reste plus qu'à chasser les dernières traces d'alcool retenues par l'huile en la chauffant au bain-marie dans un ballon au sein duquel arrive constamment un courant de gaz carbonique.

Malgré ces traitements, on ne parvient pas à rendre au produit altéré ses propriétés primi-

tives, d'abord parce que l'action de l'alcool soustrait, en même temps que les acides gras libres, une certaine quantité d'huile dont la composition peut différer de celle de l'échantillon, et ensuite parce que la matière initiale est privée des substances qui, par leur transformation, ont engendré les acides gras libres dont la présence a été constatée.

Quand la matière grasse essayée est une substance siccatrice, il faut, de plus, en séparer les oxyacides. Pour atteindre ce but, on doit opérer, non sur l'huile elle-même, mais sur les acides gras qu'on en extrait par saponification et désaponification ; on les traite par une quantité suffisante d'éther de pétrole (entièrement distillable à 75°) et on abandonne une nuit entière. On sépare, par le filtre, les acides insolubles et on distille l'éther de pétrole au bain-marie en opérant dans un courant de gaz carbonique.

Le praticien ne devra pas perdre de vue que, dans un grand nombre de cas, l'examen de semblables produits présente les plus grandes difficultés et qu'il est impossible d'indiquer une marche générale pour leur purification.

DE LA SAPONIFICATION

—

Les investigations de l'analyste portent non seulement sur les matières grasses en nature, mais aussi sur les acides gras qu'on en peut extraire par décomposition des glycérides. Dans les laboratoires, cette décomposition est toujours obtenue par l'usage d'un alcali; seul, le mode d'emploi varie et donne naissance à quatre procédés différents :

- | | | |
|---------------------|---|---|
| a) Procédés à froid | } | Emploi d'une solution aqueuse saturée de potasse (1). |
| | | Emploi d'une solution alcoolique de potasse et d'un égal volume d'éther de pétrole (méthode Henriques) (2). |
| b) Procédés à chaud | } | Emploi d'une solution aqueuse de potasse ou de soude en présence d'alcool (procédé Dalican). |
| | | Emploi d'une solution alcoolique de potasse (méthode de Kœttstorfer). |

(1) MUNTZ. — *Procédés pour reconnaître la Fraude des Beurres*, p. 10. Imprimerie Nationale.

(2) *Moniteur Scientifique Quesneville*, 1899, p. 61.

La saponification à froid par la potasse aqueuse n'est avantageuse que dans des cas particuliers, notamment quand on se propose de déterminer le quantum d'acides volatils.

L'action à froid des solutions alcooliques de potasse en présence d'éther de pétrole est recommandable quand, en même temps que l'indice de saponification, on veut déterminer l'insaponifiable.

La solution aqueuse de soude est surtout employée en présence d'alcool, quand on veut préparer des acides gras en vue d'essais ultérieurs.

Enfin l'usage de la potasse alcoolique à chaud est à recommander quand, en même temps que les acides étherifiés, on veut doser ceux d'entre eux qui sont solubles dans l'eau alcoolique.

Préparation des acides gras. — Dans une capsule en tôle ou en fonte émaillée de 1 litre et demi de capacité, on introduit 50 grammes de matière grasse grossièrement pesée. On chauffe sur une toute petite flamme en agitant constamment avec un thermomètre jusqu'à ce que celui-ci accuse une température de 120°.

On enlève alors le thermomètre que l'on remplace par un agitateur, puis on verse sur la graisse en fusion et en agitant vivement, un mélange de 25 centimètres cubes d'alcool avec

40 centimètres cubes de lessive de soude à 36° B. On remue constamment en substituant à l'agitateur un couteau-spatule en fer, de façon à éviter l'adhérence du savon au fond de la capsule, et l'on continue à chauffer, en agitant, jusqu'à obtention d'une masse parfaitement sèche et bien désagrégée. On verse alors par-dessus un litre d'eau chaude et l'on porte à l'ébullition pendant environ trois quarts d'heure. On obtient ainsi une solution aqueuse de savon. On cesse l'action du feu, on ajoute au liquide 50 centimètres cubes d'eau froide, puis peu à peu et en agitant sans cesse pour prévenir les débordements, 70 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25° B. A la suite de cette addition, le liquide devient *acide* en même temps qu'il se sépare une masse blanche qui se réunit à la partie supérieure. On chauffe à nouveau jusqu'à ce que cette masse blanche soit devenue huileuse et complètement limpide, sans grumeaux. On siphonne l'eau acide, on lave deux fois à l'eau bouillante les acides gras et on les verse dans un ballon de 200 à 250 centimètres cubes, on ajoute assez d'eau chaude pour que les acides gras montent jusqu'à l'orifice supérieur du ballon et on abandonne en un lieu chaud, par exemple sur la plaque d'un bain-marie, jusqu'à lim-

pidité absolue des acides gras. On pourra alors prélever de ceux-ci avec un tube effilé, pour les soumettre aux différents essais ultérieurs. Cette façon de procéder, qui donne d'excellents résultats avec les corps gras non siccatifs, est critiquable dans le cas contraire, parce que, pendant toute la durée de la manipulation des acides gras à l'air, ceux-ci s'oxydent plus ou moins profondément. Il serait alors indiqué d'opérer à l'abri de l'air, mais jusqu'à présent, il ne semble pas qu'on ait attiré spécialement l'attention sur ce point et les praticiens opèrent toujours en présence de l'air.

CONSTANTES PHYSIQUES

Détermination de la densité. — La détermination de la densité s'effectue par trois méthodes différentes : par les densimètres, par la balance aérothermique et par la méthode du flacon. Quel que soit le procédé adopté, les opérations doivent porter sur l'échantillon homogène, sec et sans bulles d'air, ce que l'on obtient en prenant les précautions qui ont été exposées précédemment (p. 16).

1° *Par les densimètres.* — Si la matière à examiner est normalement liquide à la température ordinaire, on la placera dans une éprouvette assez large pour que le densimètre s'y puisse déplacer verticalement sans frotter contre les parois et on la laissera séjourner pendant une demi-heure dans une pièce ayant une température aussi voisine que possible de 15°, où seront également les instruments destinés à l'évaluation de la densité. Les huiles étant, en effet, mauvais conducteurs de la chaleur, ne se mettent que lentement en équilibre de tempéra-

ture avec le milieu extérieur ; or, pour pouvoir évaluer leur densité à la température de 15° , il est nécessaire d'effectuer une correction basée sur l'écart de température existant entre celle de l'huile au moment de l'expérience et la température normale de 15° ; et l'exactitude de cette correction dépend en partie du soin apporté à l'observation du degré du thermomètre. Il suffit alors d'y plonger le densimètre et de lire le degré d'affleurement de l'instrument. Celui-ci devra être introduit soigneusement dans le liquide à étudier, de façon à ce que sa tige ne plonge pas beaucoup plus loin qu'au degré d'affleurement final, parce que les huiles, étant visqueuses, restent assez longtemps adhérentes à la partie de la tige qui, ayant primitivement plongé dans le liquide, en émerge après l'équilibre ; ce poids d'huile modifie le poids du densimètre et, par conséquent, ses indications.

Bien que toutes les huiles n'aient pas exactement le même coefficient de dilatation, on peut, pour des températures assez proches de 15° , les considérer comme subissant des variations égales de volume, de sorte qu'il suffira de faire, pour chaque degré constaté en plus ou en moins de 15° , une correction égale à 0,00064. Cette correction devra être ajoutée si la température observée est

supérieure à 15°; on la retranchera si, au contraire, elle est inférieure. Ainsi toute observation faite à 17° devra être augmentée de 2 fois 0,00064, soit 0,00128, tandis que les observations faites à 13° devront être diminuées du même nombre 0,00128; si la nature de l'huile est connue, on remplacera le coefficient approché 0,00064 par l'un des vrais coefficients inscrits dans le tableau n° 1.

Tableau n° 1

Correction à faire subir pour une différence de 1°⁽¹⁾.

Huiles	Correction
Chênevis	0,000 826
Noix	0,000 739
Faine	0,000 710
Abricot	0,000 696
Amande douce	0,000 695
Œillette	0,000 695
Colza	0,000 687
Arachide	0,000 655
Ricin	0,000 653
Lin	0,000 649
Coton	0,000 629
Olive	0,000 629
Sésame	0,000 624
Noisette	0,000 620

(1) P.-S. GIRARD. — *Monit. scient. Quesneville*, 1899, p. 949.

Lorsque la matière à examiner est solide, il faut d'abord l'amener à l'état de fusion, et la conserver à température constante pendant toute la durée de l'opération. Pour atteindre ce but, on opère habituellement à la température de l'eau bouillante, c'est-à-dire entre 98 et 100°, et on néglige la correction qui peut être attribuable à cet écart de température. Mais comme il faut, pour que l'appareil ait de la sensibilité, employer un volume assez considérable du produit et que les corps gras sont mauvais conducteurs de la chaleur, cette opération est un peu longue et exige de l'attention. On a reproché aux méthodes basées sur l'emploi du densimètre, d'utiliser des instruments dont la graduation peut être défectueuse ; mais on peut écarter cette cause d'erreur en prenant, comme aréomètres, les alcoomètres légaux poinçonnés par le gouvernement. Il suffit alors de transformer leurs indications en employant la table de correspondance des degrés alcoométriques et des densités telle que l'a dressée le Bureau national des poids et mesures,

2° *Par la balance aréothermique.* — L'emploi des densimètres est plus fréquent dans l'industrie que dans les laboratoires où l'on préfère, au moins pour les huiles liquides à la température,

habituelle, la balance aréothermique. Celle de Dalican (*fig. 1*) se compose d'un fléau de balance en équilibre sur un couteau porté par un pied vertical à vis calante. A l'une des extrémités de ce fléau se trouve une masse métallique terminée par une pointe qui se trouve juste en face, mais

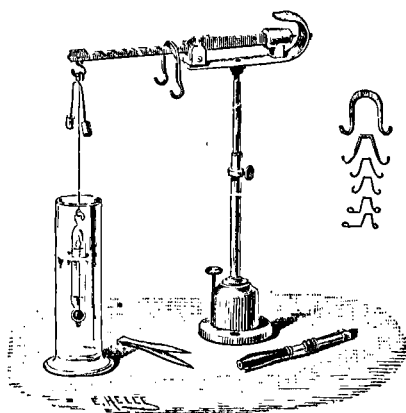


Fig. 1. — Balance aréothermique de Dalican

sans la toucher, d'une autre pointe fixe adhérente au support de l'appareil ; à l'autre extrémité du fléau est suspendu, par un mince fil de platine, un flotteur cylindrique en verre, à l'intérieur duquel se trouve un thermomètre. La partie du fléau qui est comprise entre le flotteur et le couteau porte, sur sa face supérieure, 9 encoches

également espacées dans lesquelles l'expérimentateur pourra à volonté placer un des trois cavaliers de dimensions différentes représentant l'un les décigrammes, l'autre les centigrammes et le troisième les milligrammes.

Avant de commencer l'opération, on oriente le support de la balance de façon que la vis calante qu'il porte soit dans un même plan vertical avec le fléau et du côté de la pointe, et on s'assure que la pointe extrême du fléau est bien exactement en face de la pointe fixe ; s'il en était autrement, il faudrait manœuvrer la vis calante jusqu'à ce que ce résultat soit atteint. L'huile étant contenue dans une éprouvette suffisamment large pour que le flotteur de l'appareil s'y puisse déplacer sans toucher aux parois de verre, on l'amène sous la balance et on immerge complètement le flotteur. Immédiatement l'équilibre est détruit et, en même temps que le fléau se soulève, la pointe qui le termine s'abaisse. Pour le ramener dans sa position première, on place dans les encoches dont il a été parlé, le plus gros cavalier, en le mettant d'abord sur la division 8, puis, si cela est insuffisant, sur la division 9. Généralement, ce poids est trop faible, il faut alors essayer de placer, outre le premier cavalier, le second qui représente les centmmigraes et que l'on place successivement

dans les encoches 1, 2, 3, etc. ; il arrive un moment où le fléau bascule subitement, sa pointe terminale s'élevant au-dessus de la pointe témoin, ce qui indique que les poids utilisés sont trop forts. On en conclut que la position que doit occuper ce dernier cavalier est comprise entre sa situation actuelle et l'encoche précédente ; on le replace alors dans l'encoche précédente et, pour parfaire le poids, on essaie le 3^e cavalier successivement dans les encoches 1, 2, 3, etc., jusqu'à ce que l'équilibre soit exactement rétabli, ce qui est obtenu quand la pointe extrême du fléau se trouve juste en face de la pointe-témoin, même après cinq minutes de repos.

Il peut arriver que, pour parfaire l'équilibre, on soit obligé de placer le dernier cavalier entre deux divisions. Si deux cavaliers devaient occuper à la fois la même encoche, on n'y laisserait que le plus gros et l'on suspendrait le plus faible au plus fort en le plaçant sur les crochets que ces cavaliers portent à cet effet.

Pour la lecture, il suffit d'écrire l'un après l'autre les numéros des encoches occupées par les cavaliers en commençant par celui occupé par les décigrammes. Ainsi si le cavalier des décigrammes occupe l'encoche n^o 9, celui des centigrammes, l'encoche n^o 2 et celui des milli-

grammes, l'encoche n° 1, on en conclura que la densité de l'huile est de 0,921. Si, dans l'exemple précédent, le cavalier des milligrammes était placé entre l'encoche n° 1 et l'encoche n° 2, cela indiquerait un nombre compris entre 921 et 922 et dont on évaluerait approximativement l'importance par l'écart existant entre lui et les deux encoches.

Il ne reste plus qu'à lire la température indiquée par le petit thermomètre du flotteur et à faire subir à la densité trouvée la correction nécessaire en calculant exactement comme dans le cas précédent (p. 26).

3° *Méthode du flacon.* — La méthode du flacon est employée dans les laboratoires qui ne possèdent pas l'appareil précédent ; c'est un procédé un peu long, qui exige du soin, mais qui est exact. Les précautions à prendre ne sont autres que celles qu'indiquent les physiciens.

Pour évaluer la densité des corps gras solides à la température ordinaire, M. Archbutt emploie un petit tube de Sprengel (*fig. 2*) suspendu par ses parties capillaires horizontales dans le col d'un vase en verre contenant de l'eau. Pour assurer la fermeture du système, les branches horizontales du tube pénètrent dans deux encoches pratiquées aux extrémités d'un même

diamètre de la circonférence du col, de façon que, la partie supérieure de ces branches étant un peu au-dessous de l'extrémité supérieure du col, on peut placer sur celle-ci un verre de

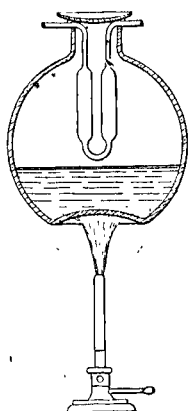


Fig. 2

Tube de Sprengel (1)

montre qui ferme assez hermétiquement. On introduit, dans le tube de Sprengel chauffé, la matière grasse en fusion, en aspirant par une des extrémités, puis on place le tube sur son flacon support et on fait bouillir l'eau. Lorsque l'expansion de l'huile est achevée, on élimine avec du papier à filtrer l'huile adhérente aux parois externes du tube, puis on enlève le tube, on l'essuie et, après refroidissement, on le pèse; du poids π trouvé, on déduit aisément, connaissant le poids P du tube vide et son poids P' quand il est rempli d'eau à 15° , la densité D de l'huile. Celle-ci est :

$$D = \frac{\pi - P}{P' - P}.$$

(1) Figure empruntée à la *Revue générale de Chimie pure et appliquée*.

On peut aussi, dans le même but, employer la balance aréothermique, à la condition de substituer au flotteur dont nous avons parlé, une baguette de verre déplaçant exactement 5^{cc} de liquide. Le récipient contenant l'huile est alors placé dans un bain-marie parfaitement clos, portant à sa partie supérieure une tubulure latérale pour l'échappement de la vapeur. Lorsque la matière grasse est ainsi portée à la température de 98-100°, on y plonge le flotteur et on manœuvre la balance aréothermique exactement de la même façon que s'il s'agissait de prendre la densité d'une huile.

Le tableau n° 2 donne la densité des principales huiles végétales et animales : on y a joint, d'après Allen, celle d'un certain nombre de graisses (tableau n° 3) et d'acides gras retirés de ces graisses ou huiles (tableau n° 4).

Les indications ainsi obtenues ne peuvent être comparées aux nombres des produits purs qu'autant que les échantillons sur lesquels on opère ne renferment pas de proportions notables d'acides gras libres.

Détermination du pouvoir rotatoire. — Pour effectuer cette détermination, il convient d'opérer sur des huiles parfaitement limpides et préalablement décolorées, s'il est nécessaire,

Tableau n° 2. — Densités des huiles à + 15°
(d'après différents auteurs).

Huiles végétales	Densités	Huiles animales	Densités
Ricin. . .	0,960 à 0,964		
Croton . .	0,9437 0,955		
Lin . . .	0,930 0,935		
Cameline .	0,926	Poissons .	0,929 à 0,932
Noix . . .	0,925 0,926	Baleine . .	0,926 0,930
Chanvre		Sardine . .	0,925 0,933
(chênevis)	0,925 0,931		
Œillette. .	0,924 0,927	Phoque . .	0,924 0,929
Tournesol .	0,924 0,926	Morue . . .	0,923 0,930
Maïs . . .	0,9216		
Coton . . .	0,921 0,926		
Sésame . .	0,921 0,924		
Faine. . .	0,920		
Abricot . .	0,9185		
Noisette. .	0,917	Cheval . . .	0,917 0,9185
Amande			
douce. . .	0,917 0,920	Pieds de	
		mouton . .	0,9162 0,9187
Arachide .	0,916 0,920	Lard	0,915
Olive. . . .	0,915 0,9196	Os.	0,914 0,916
Moutarde .	0,914 0,919	Pieds de	
Colza. . . .	0,914 0,917	bœuf	0,914 0,916
Navette . .	0,914 0,917	Foie de re-	
		quin	0,912 0,917
		Suif	0,896 0,902
		Spermacéti.	0,876 0,882
		Baleine à	
		gros nez . .	0,876 0,880

par agitation avec du noir animal. Pour les

Tableau n° 3. — Densités des graisses à + 100°

Graisses végétales	Densités	Graisses animales	Densités
Cire du Japon.	0,873		
Huile de noix de palmier	0,866		
Huile de coco	0,863	Beurre de vache	0,865 à 0,868
		Graisse de cheval.	0,861
		Lard-saindoux.	0,861
		Suif, oléomargarine.	0,860
Beurre de cacao	0,857		
Beurre de palme	0,857		

Tableau n° 4

Densités à 100° des acides gras retirés des huiles suivantes :

Acides gras des huiles	Densités
Lin.	0,8599
Coton.	0,8494
Arachide.	0,8475
Colza	0,8464
Navette	0,8439
Olive	0,8429 à 0,8444
Palme.	0,8389

huiles très colorées, il est souvent indispen-

sable de chauffer avec le noir pendant quelque temps vers 50° en agitant de temps à autre. Les moyennes du tableau n° 5 ont été déterminées par MM. Bishop, Peters et P.-S. Girard.

Tableau n° 5

Déviations produites par différentes huiles

Quand on les examine dans un tube de 20^{cm} de longueur au saccharimètre Laurent et à une température voisine de 15°. Les déviations sont exprimées en degrés saccharimétriques.

Huiles	Déviations
Croton	+ 42,3 à + 46
Ricin	+ 40,7 à + 43
Résine	+ 30
Navette	+ 10
Sésame	+ 3,0 à + 9,0
Moutarde	+ 3,0
Olive	+ 0,6
Noix	0
Lin.	0 à - 0,3
Abricot	0
Arachide	- 0,3
Noisette	- 0,3
Chênevis	- 0,5
Œillette	- 0,7
Faine	- 0,8
Colza	- 0,8 à - 2
Amande douce	- 1
Coton	- 1
Cameline.	- 2,3

Détermination de l'indice de réfraction.

— Cette constante se détermine aisément au moyen de l'un des nombreux appareils de physique employés à cet effet. Les seules conditions que l'appareil doit remplir sont au nombre de quatre :

1° Être assez sensible pour que l'on puisse apprécier au moins la 4^e décimale ;

2° Permettre la détermination exacte de la température du liquide au moment de l'expérience ;

3° Donner la possibilité de chauffer la substance à étudier jusque vers 50° pour l'étude des graisses ;

4° Comporter le moins de calculs possible.

En France, on emploie, en général, un appareil connu sous le nom de d'oléoréfractomètre, combiné spécialement par MM. Amagat et Jean pour l'essai des matières grasses. Cet appareil (*fig. 3*), d'un usage commode, est différentiel, c'est-à-dire qu'il exprime, non pas l'indice de réfraction vrai, mais une différence de déviation par rapport à une huile type qui est de l'huile de pieds de mouton pure ; il présente l'avantage d'être sensible et de permettre à la fois de chauffer et d'apprécier exactement la température du liquide expérimenté.

Il se compose de trois cuves circulaires renfermant : la plus grande, de l'eau ; l'intermédiaire, l'huile type et l'autre, la matière à

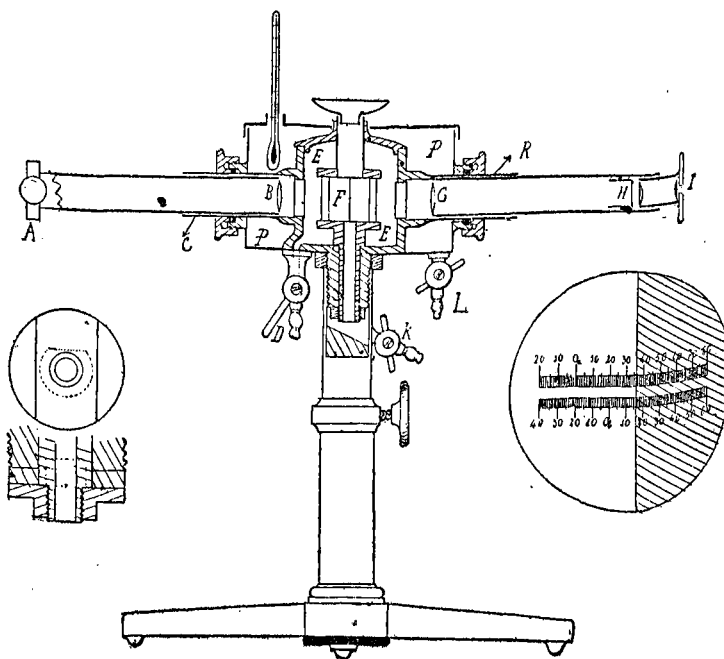


Fig. 3. — Oléoréfractomètre de MM. Amagat et Jean ⁽¹⁾

essayer. Ces cuves sont percées de fenêtres garnies de glaces disposées de telle sorte que le

(1) Figure empruntée à la *Revue générale de Chimie pure et appliquée*.

rayon lumineux émis par la flamme extérieure d'un brûleur Bunsen passe successivement par le collimateur, puis par les cuves et enfin dans une lunette G, 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, on commence par introduire, à poste fixe, dans la flamme du bec Bunsen, une nacelle en platine dans laquelle on place un petit morceau de sel marin fondu, de façon à avoir une flamme jaune et brillante.

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 portait deux graduations : l'une marquée A est employée pour les huiles, l'autre marquée B est utilisée pour les graisses.

S'il s'agit d'examiner une huile, on place, dans la cuve extérieure, de l'eau à 22° C., dont on maintient exactement la température par une petite lampe fixée au pied de l'appareil, le long duquel elle peut se déplacer verticalement de façon à fournir, avec une même flamme, les

quantités de chaleur différentes nécessitées pour le maintien de cette température de 22° .

D'autre part, on fait chauffer, dans une capsule de porcelaine, de l'huile type jusqu'à ce que sa température soit à 22° , on en verse successivement dans la cuve médiane, que l'on ferme par son obturateur, et dans la cuve centrale, puis l'on place le couvercle qui ferme tout l'appareil. Deux thermomètres plongés, l'un, dans la cuve à eau, l'autre, dans la plus petite cuve, permettent de constater que l'ensemble est bien à 22° exactement. A ce moment, on approche l'œil de l'oculaire 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; on l'amène 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, on les bloque dans cette dernière position.

L'appareil est alors prêt à fonctionner; on ouvre le robinet inférieur de la plus petite cuve (cuve centrale) de façon à laisser échapper l'huile type qu'elle renferme et que l'on remplace par le produit à examiner qui doit être exacte-

ment à 22° . Il est bon de remplir et de vider trois fois la cuve de façon à la bien rincer. On la remplit à nouveau et l'on observe à quelle division de l'échelle A correspond la ligne sombre dont il a été parlé.

Pour les matières grasses concrètes, l'opération s'effectue exactement de la même façon, mais on maintient la température dans tout l'appareil à 45° et on fait le réglage et la lecture avec l'échelle B. Comme, dans ce cas, on a à lutter contre un rayonnement plus considérable, il faut introduire dans la cuve extérieure de l'eau plus chaude ($60-65^{\circ}$) et porter à $47-48^{\circ}$ l'huile à observer avant de la verser dans la cuve. Pour le nettoyage, on lave 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. 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.

Il faut avoir soin d'opérer sur des produits privés d'acides gras, libres par deux traitements successifs à l'alcool chaud, effectués comme il a été indiqué précédemment.

Les tableaux n^{os} 6, 7 et 8 rendent compte des résultats obtenus.

Tableau n^o 6. — Déviations à l'Oléoréfractomètre (Graisses)

Graisses végétales	Déviations	Graisses animales	Déviations
Margarine de coton . . .	+ 25	Suif de cheval	— 5
		Saindoux . .	— 12,5
		Oléomargarine	— 15 à — 19
		Suifs, (bœuf, veau et mouton) . . .	— 16 à — 20
		Margarine barratée. . .	— 16 à — 18
Beurre de cacao . . .	— 19	Beurre de vache . . .	— 25 à — 34
Huile de palme	— 49		
Beurre de coco alimentaire.	— 54		
Coprah . . .	— 54		

Tableau n° 7. — Déviations à l'Oléoréfractomètre
(Huiles)

Huiles végétales	Déviations	Huiles animales	Déviations
Lin . . .	+48 à +53	Poissons du Japon	+ 50 à + 53
Ricin . . .	+43 à +47	Foie de morue . . .	+ 42 à + 53
Noix . . .	+ 35 à + 36	Poissons . . .	+ 38
Croton . . .	+35 à +22	Phoque ⁽²⁾ . . .	+ 37
Cameline . . .	+32	Foie de requin ⁽³⁾ . . .	+ 30 à + 30,5
Chênevis . . .	+30 à +32	Baleine . . .	+ 18 à + 30
Œillette . . .	+29 à +29,5	Pieds de mouton . . .	0
Ravison . . .	+25	Cheval ⁽⁴⁾ . . .	0 à - 6
Mais . . .	+23	Pieds de bœuf . . .	- 4 à + 6
Coton . . .	+20	Huile de lard . . .	- 5 à - 6
Moutarde . . .	+19 ⁽¹⁾	Huile de suif . . .	- 15
Navette . . .	+18	Spermacéti	- 13 à - 17,5
Colza . . .	+17 à +18,5		
Sésame . . .	+17 à +18		
Faine . . .	+16 à +18		
Amande . . .	+ 6		
Arachide . . .	+ 3,5 à + 6,5		
Noisette . . .	+ 3,0		
Olive . . .	+ 1 à + 2		

(1) Valeur probable.

(2) (3) et (4) déterminés par Halphen.

Tableau n° 8. — Indices de réfraction des huiles (d'après différents auteurs).

Huiles végétales	Indices	Huiles animales	Indices
Lin. . .	1,481 à 1,4835	Foie de morue .	1,481 à 1,4865
Ricin . .	1,4803	Poisson .	1,4790
		Phoque .	1,4784
		Foie de requin .	1,4783
Œillette .	1,4773	Baleine .	1,4760
Coton . .	1,4750 à 1,4752		
Sésame .	1,4746 à 1,4748		
Colza . .	1,4745 à 1,4757		
Navette .	1,4744 à 1,4752		
Amande .	1,4741		
Arachide.	1,47315 à 1,47325	Pieds de bœuf .	1,4730
Noisette .	1,4716	Pieds de mouton	1,47045
		Pieds de cheval .	1,4703 à 1,47095
Olive . .	1,4698 à 1,4715	Sperma-céti .	1,4675

Détermination du point de congélation des huiles (tableau n° 9). — Cet essai manque

d'exactitude et ne peut donner d'utiles indications que pour des produits ayant des points de congélation très différents.

A cet effet, on place l'huile dans un tube à essais et l'on porte celui-ci d'abord dans de la glace fondante, en le retirant de temps à autre pour observer l'état de l'huile. Si la congélation n'est pas obtenue ainsi, on met successivement le tube dans différents mélanges réfrigérants donnant des abaissements de température de plus en plus grands. Un thermomètre, placé à l'intérieur de la masse d'huile, en indique à tout moment la température et permet de noter celle à laquelle se produit la congélation.

Détermination du point de fusion (tableaux n^{os} 10 et 11, p. 52 et 53). — Cette détermination qu'on applique aux huiles grasses concrètes à la température ordinaire est peu employée, en raison des difficultés que présente l'observation, et du peu d'importance qu'ont, en analyse, les résultats obtenus.

Un certain nombre de praticiens préfèrent déterminer la température à laquelle fondent les acides gras qu'on retire par saponification et désaponification des huiles et des graisses. Fait à noter, la plupart des matières grasses qui sont fluides à la température ordinaire donnent des

Tableau n° 9. — Points de congélation des huiles
(d'après différents auteurs).

Huiles végétales	Températures	Huiles animales	Températures
Olive	+ 2,5	Phoque	+ 5
		Baleine	+ 2
		Foie de morue	0
		Pieds de mouton	?
		Pieds de bœuf	?
		Pieds de cheval	0
		Lard	0
		Poisson	- 2
Coton	- 2		
Navette	- 4		
Sésame	- 5		
Arachide	- 5		
Moutarde	- 5		
Colza	- 6,3		
Ricin	- 17,5		
Noisette	- 18		
Faine	- 18		
Amande douce	- 18		
Cameline	- 18		
Œillette	- 18,5		
Abricot	- 20		
Chênevis	- 25		
Noix	- 27,5		
Lin	- 27,5		

acides gras concrets dont on peut déterminer le point de fusion.

Comme pour les graisses, on éprouve certaines difficultés, parce que les corps mis en expérience ne passent pas brusquement de l'état solide à l'état liquide; il semble que les différentes parties qui les constituent entrent en fusion à des moments différents; par suite le phénomène est peu marqué; aussi, certains observateurs préfèrent-ils déterminer le point de concrétion qui est généralement plus net, et cela pour les raisons que nous exposerons plus loin.

Lorsque l'on veut déterminer le point de fusion des acides gras, il faut d'abord préparer ceux-ci comme il a été dit précédemment (procédé Dalican, p. 21).

Les acides gras fondus et parfaitement clairs étant préparés, on introduit, dans le vase qui les renferme, la pointe d'un tube de verre étiré finement et, en aspirant par l'extrémité libre, on fait monter une petite quantité de substance fondue dans la partie capillaire, puis, en continuant d'aspirer, on soulève le tube de façon à ce que la pointe ne plonge plus dans la graisse en fusion. Cette manœuvre a pour objet de faire pénétrer dans le tube une petite colonne d'air qui refoule les acides gras vers la partie supé-

ricure capillaire. On tient alors le tube horizontalement et on en ferme l'extrémité effilée en la plaçant dans le dard court et bleu du chalumeau.

Pour que l'opération soit bien réussie, il faut non seulement que le tube soit finement effilé, mais encore que la matière grasse qu'il renferme s'y trouve à l'état de petits cylindres séparés par des colonnes d'air.

Ces acides gras présentant aisément les phénomènes de surfusion, il ne faut procéder à la détermination du point de fusion que le lendemain du jour où le tube a été préparé. On opère alors de la façon suivante : au moyen de deux petits bracelets en caoutchouc, on fixe le tube de verre à un bon thermomètre, de façon à ce que la matière grasse se trouve à la hauteur du réservoir de mercure. Le thermomètre doit avoir été récemment vérifié et sa sensibilité doit permettre d'apprécier au moins le demi-degré. On suspend alors le thermomètre à une petite potence (au moyen d'une ficelle qui passe dans son anneau) et on plonge son récipient dans de l'eau distillée placée dans un gobelet de verre pouvant être chauffé. Le niveau de l'eau dans le gobelet doit être un peu moins élevé que la partie supérieure du tube effilé fixé au thermomètre. On chauffe

alors très lentement le bain d'eau en réglant la chaleur de façon qu'au voisinage du point de fusion, il faille environ cinq minutes pour élever de 1° la température du bain d'eau. Il y a lieu de mélanger constamment les différentes couches liquides du bain-marie, de façon à rendre la température aussi régulière que possible dans toute la masse, ce que l'on obtient en imprimant au thermomètre un continuel mouvement de lente rotation. Pendant ce temps, on suit attentivement l'action de la chaleur sur la matière grasse et, au moment où la fusion est obtenue, on note immédiatement la température indiquée par le thermomètre. Dans les cas où il existe, entre le commencement et la fin de la fusion, un écart appréciable de température, il est bon de noter ces deux points.

Il n'est pas toujours aisé d'interpréter les résultats de l'expérience, parce qu'il se produit, avec certains mélanges d'acides gras, ce que l'on constate pour quelques alliages : il arrive fréquemment que le point de fusion du mélange ne présente aucune relation avec les points de fusion des composants. C'est ainsi que M. Field a remarqué entre autres qu'un mélange d'acide stéarique de graine de cotonnier avec l'acide stéarique de provenance animale, fond à une

température inférieure au point de fusion du corps le plus fusible entrant dans le mélange.

Pour toutes ces raisons, le point de fusion ne constitue, en général, qu'un renseignement de peu de valeur dont il faut se défier. Toutefois, il est des cas où sa détermination peut être intéressante.

Détermination du point de solidification des acides gras. — Ici, la fin de l'opération est plus nette, parce qu'au lieu de suivre l'action de la chaleur sur les acides gras, on suit l'action des acides gras sur le thermomètre au moment de la cristallisation. En effet, le phénomène de la cristallisation et le passage de l'état liquide à l'état solide des acides gras donnent lieu à un dégagement de chaleur suffisant pour produire l'ascension de la colonne d'un thermomètre plongé en leur sein.

Pour réaliser cette opération, on opère, comme précédemment, sur les acides gras. On les introduit dans un tube à essais d'environ 3 centimètres de diamètre sur 15 à 25^{cm} de longueur. On détermine la fusion de la matière grasse en la chauffant le moins possible et en remuant constamment, puis on engage le tube dans un bouchon fermant imparfaitement un flacon à col droit destiné à éviter, en même temps que

l'action des courants d'air, un refroidissement trop brusque. On suspend à une potence un bon thermomètre, que l'on place exactement au centre des acides gras, de façon que le niveau supérieur de ceux-ci affleure l'indication $+ 2^{\circ}$ et on abandonne le tout. La colonne de mercure descend alors progressivement, puis, à un moment, on observe un temps d'arrêt qui coïncide avec l'apparition de cristaux, soit à la partie supérieure, soit à la partie inférieure. On imprime alors au thermomètre un mouvement de rotation, de façon à faire trois tours à droite et trois tours à gauche, ce qui détermine la solidification de la matière. En même temps, la température augmentant dans la masse, la colonne de mercure s'élève plus ou moins rapidement pour atteindre un maximum qui persiste quelques instants avant que la colonne redescende. On note cette température maxima, qui représente conventionnellement le point de solidification ou **Titre**.

Les indications du point de solidification (tableau n° 9) sont du même ordre que celles du point de fusion, dont elles ne diffèrent que peu (tableaux n°s 10 et 11).

Tableau n° 10. — Points de fusion des acides gras
(Acides totaux fluides à la température ordinaire)
 (14 à 15°)

Huiles végétales	Huiles animales
Cameline . . .	Foie de morue
Noix . . .	Foie de requin
Abricot . . .	

(Acides concrets à la température ordinaire)

Huiles végétales	Températures	Huiles animales	Températures
		Pieds de che- val. . . .	+ 36
		Sardine. . .	+ 36
		Saindoux . .	+ 35
Coton . . .	+ 32 à 38,5		
Arachide . .	+ 31		
		Pieds de bœuf	+ 29 à 32
		Pieds de mou- ton	+ 28 à 30
		Baleine. . .	+ 27
Sésame . . .	+ 26 à 31		
Noisette . .	+ 25		
Faine . . .	+ 24		
Olive. . . .	+ 23 à 38,2		
Lin	+ 23		
Chênevis . .	+ 21		
Œillette . .	+ 20,5		
Colza. . . .	+ 17		
Croton . . .	+ 16,5		
Moutarde . .	+ 16	Foie de morue	+ 16 à + 23
Navette. . .	+ 15,5		
Amande . . .	+ 14		
Ricin	+ 13	Spermacéti .	+ 13
		Foie de requin	—

Tableau n° 11. — Points de fusion de certaines graisses

Graisses végétales	Températures	Graisses animales	Températures
Beurre de palme	+ 46 à 47	Suif de mouton	+ 40 à 50
		Suif de bœuf .	+ 40 48
		Saindoux . .	+ 39 44,5
		Beurre de vache	+ 37 41
Beurre de coco	+ 29		
Coprah . . .	+ 26,5		
Palmiste . .	+ 24		

Détermination de la température critique de dissolution. — On désigne sous ce nom la température à laquelle il se produit un trouble lorsqu'on laisse refroidir une solution d'une matière grasse ou d'une cire dans un dissolvant approprié.

M. Crismer qui, le premier, a appelé l'attention des chimistes sur les avantages qu'on peut retirer d'un semblable procédé, tant au point de vue de la rapidité de l'opération qu'à celui de l'importance du résultat, a montré que cette température critique était largement indépendante des quantités de réactif et de matière dissoute.

On emploie pour cette détermination, soit l'alcool absolu, soit l'alcool aqueux à un titre parfaitement défini. On choisira de préférence le premier de ces solvants pour les matières dont la température critique de dissolution est inférieure à 70° . Pour les autres, on pourra à volonté prendre l'un des deux. Mais ici apparaît une différence dans la pratique de l'opération : quand la température critique est inférieure à 70° , on peut opérer en tube ouvert, parce que la constante étant indépendante dans certaines limites des quantités de solvant, il est indifférent qu'un peu de celui-ci se volatilise. Lorsqu'au contraire, la température critique est supérieure à 78° (point d'ébullition de l'alcool), il faut opérer dans un espace clos.

Dans le premier cas, on procède de la façon suivante :

On introduit, dans un petit tube à essais ayant 7 à 8 centimètres de longueur sur 1 centimètre de diamètre, environ $0^{\text{cc}},5$ de graisse filtrée et l'on verse par-dessus environ deux fois son volume d'alcool absolu. On ferme ce tube par un bouchon donnant passage à un petit thermomètre dont la boule doit être entièrement immergée dans le liquide, sans toucher ni au fond ni aux parois. Une bague de caoutchouc,

fixée à la partie supérieure de ce tube en augmente, à cet endroit, le diamètre extérieur. On place ce tube dans un bouchon percé d'un trou central un peu plus large que le tube et un peu moins large que la partie munie de la bague en caoutchouc ; de la sorte, ce tube pourra être suspendu au bouchon et être mobile. Ce même bouchon porte une échancrure latérale qui livrera passage à l'air chaud. On dispose l'ensemble sur un verre de lampe, maintenu verticalement par une pince, et formant support. Une petite flamme placée au-dessous du verre de lampe sert de source de chaleur.

On commence à chauffer en ayant soin d'agiter le tube qui contient la matière grasse, par de faibles mouvements ascendants et descendants, et l'on poursuit l'opération jusqu'à obtention d'un liquide homogène. On enlève alors la source de chaleur, on continue à agiter et on note la température à laquelle le liquide se trouble. C'est la température critique de dissolution dans l'alcool absolu.

Lorsque l'indice de Crismer doit être supérieur à 70° , on opère avec un tube de 6 à 8 millimètres de diamètre, fermé à un bout et dans lequel on introduit soigneusement, pour ne pas souiller les parois du tube, et au moyen d'un

tube effilé, une goutte ou deux de la matière à expérimenter. On verse par-dessus environ deux fois son volume d'alcool dont on connaît exactement le titre, on scelle le petit tube à la lampe d'émailleur et, au moyen d'un bracelet de caoutchouc, on l'applique contre un bon thermomètre de façon que les substances soient au niveau du réservoir à mercure, puis on chauffe dans un bain d'eau ou de glycérine, suivant la température à obtenir. Peu à peu, le ménisque qui sépare les deux corps s'aplatit jusqu'à devenir horizontal; à ce moment, on agit d'un mouvement vertical de façon à déterminer le mélange des deux liquides (tout en laissant le tube dans le bain), puis, lorsque l'homogénéité est obtenue, on laisse refroidir lentement dans le bain que l'on remue sans cesse avec le thermomètre. Dès que la matière en essai se trouble, on note l'indication du thermomètre qui est la température critique de dissolution. Celle-ci, fixe pour un même corps, varie avec la richesse alcoolique du solvant mis en œuvre.

L'essai étant très rapide, il est bon de le recommencer pour vérifier la première indication.

La présence d'acides gras libres influe considérablement sur les résultats. Il faudra donc ou les éliminer préalablement, ou faire une correc-

tion correspondante d'après des données expérimentales.

Tableau n° 12. — Températures critiques de dissolution dans l'alcool à 9 0/0 d'eau

Huiles et graisses végétales	Température en degrés	Huiles et graisses animales	Température en degrés
Colza. . . .	132,5-136		
Beurre de cacao. . . .	125-126,5		
Arachide . . .	123	Suif d'Australie	124
Olive. . . .	123	Axonge	124
Sésame	120,2	Margarine . . .	122-125
Amande douce	119,5	Spermacéti . . .	117
Coton	116	Suif de mouton. . . .	116
OEillette . . .	113		
Noix	100,5	Morue (huile de foie de)	111,5
		Beurre	98-102
Chanvre. . . .	97		
Beurre de coco	71-74		

Détermination du coefficient de solubilité dans l'alcool absolu. — M. P.-S. Girard

a montré l'intérêt que pouvait présenter la détermination du degré de solubilité des différentes huiles dans l'alcool absolu (tableau n° 13). Le procédé préconisé par cet auteur est le suivant : on place, dans une fiole d'Erlenmeyer tarée, 1 gramme de l'échantillon et on y ajoute 10^{cc} d'alcool absolu. On bouche la fiole et on agite vigoureusement à différentes reprises, puis on abandonne au repos pendant une heure. Pour faciliter la séparation des deux liquides, on donne au récipient une position inclinée de façon que l'huile se rassemble dans l'angle formé par le fond et l'une des parois latérales. Après séparation complète, on décante aussi bien que possible l'alcool, on enlève les dernières portions avec un morceau de papier à filtrer, on chauffe le vase et l'huile qu'il contient en l'immergeant presque complètement dans un bain-marie chauffé entre 80 et 90°, de façon à éliminer les traces d'alcool restant, puis on le laisse refroidir, on l'essuie soigneusement et on le pèse. L'accroissement de poids constaté donne la quantité d'huile insoluble dans l'alcool ; on en déduit, par différence, la portion soluble, et on multiplie par 1000 pour rapporter à 1000 d'huile.

Le procédé de M. Girard ne nous paraît susceptible de donner des indications certaines

qu'autant qu'on prendra soin d'opérer sur des huiles entièrement privées d'acides gras libres, parce que ces corps sont très solubles dans l'alcool et que leur proportion dans la masse influe d'une façon considérable sur les résultats. L'acidité des huiles commerciales varie, en effet, dans de larges limites ; on rencontre, par exemple, aussi fréquemment des huiles de colza à 0,6 % d'acidité exprimée en acide oléique, que d'autres à 5 % d'acidité. Aussi ne faudra-t-il employer les nombres ; donnés par M. Girard qu'avec la plus grande prudence. Mais cette méthode appliquée aux matières grasses privées d'acides gras libres pourrait donner d'utiles indications.

Tableau n° 13. — Solubilité des huiles dans
l'alcool absolu
(d'après P.-S. Girard)

Huiles et Graisses végétales	Solubilité en p. ‰	Huiles et Graisses animales	Solubilité en p. ‰
Ricin. . .	soluble		
Croton . . .	soluble		
Palme . . .	400		
		Morue (huile de foie de).	240
Cameline . .	78		
Lin	70		
Arachide . .	66		
		*Beurre . .	65,4
Coton . . .	64		
Chênevis . .	53		
Œillette. . .	47		
Falne	44		
Noix	44		
Abricot. . .	43		
Sésame . . .	41	*Axonge . .	43
Amande douce	39		
Olive. . . .	36-43		
Noisette . .	33		
Moutarde . .	27		
Colza	20		
Navette. . .	15		
		*Suif (graisse)	3,15

* Les déterminations qui portent un astérisque ne sont pas de M. Girard.

CONSTANTES CHIMIQUES

Dosage des acides libres dans les corps gras. — Cette opération doit être effectuée non seulement parce qu'elle présente une grande importance pour les huiles industrielles, mais aussi parce qu'elle renseigne sur l'état de conservation de l'échantillon.

L'expert doit, en effet, se souvenir que les constantes physiques et chimiques qui caractérisent les huiles pures et fraîches ne sont pas intégralement applicables aux produits qui, par leur ancienneté ou toute autre cause, se sont enrichis en acides gras libres.

On peut procéder à ce dosage de deux façons différentes, selon que l'on opère volumétriquement ou pondéralement. Dans le premier cas, il y a avantage à employer, comme je l'ai indiqué, l'alcool amylique. On introduit dans un vase en verre 20 centimètres cubes d'alcool amylique auxquels on ajoute 5 à 10 gouttes d'une solution de phtaléine du phénol, puis, goutte à goutte, une

solution alcoolique à $\frac{1}{5}$ normale de potasse ou de soude jusqu'à virage au rouge. Habituellement, une seule goutte de liqueur alcaline produit ce résultat. On verse alors cet alcool amylique dans un autre vase en verre dans lequel on a préalablement placé 20 grammes du corps à essayer et, la lessive alcoolique de soude ou de potasse étant placée dans une burette graduée, on la laisse 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. On note alors le volume de solution alcaline employé et on en déduit l'acidité de l'huile que l'on exprime ordinairement en acide oléique. Comme le poids moléculaire de l'acide oléique est de 282, un litre de liqueur alcaline normale saturerait exactement 282 grammes d'acide oléique, donc 1 centimètre cube de liqueur à $\frac{1}{5}$ normale, sature $\frac{282}{5000}$ d'acide oléique. L'essai étant effectué sur 20 grammes exige N^{oo} de cette liqueur ; pour 100 grammes, il en aurait fallu 5N, et comme 1 centimètre cube représente $\frac{282}{5000}$ d'acide oléique, il en résulte que l'acidité de 100 grammes du produit essayé est exprimée, en acide oléique :

$$5N \times \frac{282}{5000} \text{ soit } N \times \frac{282}{1000} = 0,282 N.$$

Les solutions alcooliques d'alcali variant facilement de titre, on ne cherche pas toujours à avoir des liqueurs qui soient exactement normales à $\frac{1}{5}$; on se contente d'en déterminer la teneur en alcali en les titrant avec une solution décimale d'acide sulfurique. A cet effet, on place dans un gobelet de verre environ 10 centimètres cubes d'eau et 5 à 6 gouttes de phthaléine de phénol, puis une seule goutte de la solution de soude, de façon à colorer l'eau en rouge. On verse alors, dans cette eau, 20 centimètres cubes exactement mesurés d'acide sulfurique décimormal, puis, dans ce mélange, on laisse couler goutte à goutte en remuant sans cesse, la liqueur de potasse contenue dans une burette graduée et on note le volume V qu'il faut employer pour obtenir le virage au rouge.

Si la liqueur alcaline était exactement normale à $\frac{1}{5}$, il aurait fallu en employer 10 centimètres cubes (puisque'elle est deux fois plus forte que la liqueur décime), mais si, au contraire, elle n'est pas exactement décime, on doit en utiliser un volume V différent de 10, donc V centimètres cubes de notre liqueur égalent 10 centimètres cubes de liqueur normale à $\frac{1}{5}$; donc 1 centimètre cube égale $\frac{10}{V}$ centimètres cubes de liqueur au

cinquième normale ; dans ce cas, en supposant que, pour l'essai de la matière grasse, il nous ait fallu pour 20 grammes de produit N centimètres cubes de solution alcaline, l'acidité de la substance, exprimée en acide oléique, sera :

$$0,282 N \times \frac{10}{V} = 2,82 \frac{N}{V}.$$

Pour préparer la liqueur alcaline employée dans ce titrage, on mesure 200 centimètres cubes de la liqueur de potasse qui sert à déterminer l'indice de saponification (p. 67), et on y ajoute assez d'alcool à 90-95° centésimaux pour compléter 1 litre. On agite pour rendre homogène et on conserve 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 par une plaque de verre. On utilise seulement le liquide clair ainsi obtenu.

Il est indispensable de reprendre le titre des liqueurs alcooliques chaque fois que l'on exécute des essais à quelques jours d'intervalle et *a fortiori* quand le temps écoulé est plus long.

Le procédé pondéral est moins employé : on

Tableau n° 14.— Acidité moyenne (en acide oléique) des différentes huiles (1)

1^{cc} de potasse normale = 0,282 d'acide oléique
(Classement alphabétique)

Huiles	Acidité,
Amande douce	3,3
Arachide	1,7 à 8
Baleine	6 16,8
Chênevis	6 13,4
Colza.	0,6 11,6
Coton blanche	0,4
Lin	1,5 2,6
Maïs	3
Morue (foie de)	1,2 28
Navette	3,2
Noix	1,8
Œillette.	2,8 3,7
Olive.	1,2 5,2
Phoque	2,7 4,6
Ravison.	2,4 2,6
Ricin.	2 6,3
Sésame	1,4 2,0
Spermacéti	3,3 5,0

(1) F. JEAN. — *Chimie analytique des matières grasses.*

le pratique en chauffant à 25 ou 30° et en agitant fortement, dans un flacon bien bouché, 20 grammes d'huile avec 40 grammes d'alcool à 92°. On abandonne ensuite au repos tout le temps nécessaire pour déterminer une séparation bien nette de l'alcool et de l'huile, ce qui exige parfois deux et trois jours, on prélève exactement 20 grammes du liquide alcoolique surnageant, et on les place dans une capsule tarée qu'on porte au bain-marie, où on la maintient jusqu'à élimination complète de l'alcool. On pèse à nouveau : la différence des deux poids représente les acides dissous dans les 20 grammes d'alcool, il faut multiplier le résultat d'abord par 2 pour rapporter à 40 grammes d'alcool et, par conséquent, à 20 grammes de la matière grasse expérimentée, puis par 5 pour ramener à 100 grammes d'huile. Lorsque la quantité d'acides libres ainsi trouvée est assez forte, il y a lieu de faire une correction due à ce que lorsqu'on pèse 20 grammes de l'alcool chargé d'acides gras, on ne prend pas 20 grammes d'alcool, mais ce poids diminué de la quantité d'acides gras en dissolution : si P est le poids d'acides libres pour cent trouvé dans l'opération précédente, on calcule le vrai poids π par la formule

$$\frac{20 - P}{P} = \frac{20}{\pi}, \text{ d'où on tire } \pi = \frac{20 P}{20 - P}.$$

Les nombres obtenus par les deux méthodes sont souvent voisins, mais ne concordent que fortuitement.

Dans les huiles comestibles de bonne qualité, l'acidité exprimée en acide oléique atteint rarement 6 % ; mais dans les huiles industrielles, qu'elles proviennent des végétaux ou des animaux, le taux de l'acidité dépasse parfois 30 % et peut même aller jusqu'à 60 %.

Détermination de l'Indice de saponification ou nombre de Kœttstorfer. — Rappelons que l'indice de saponification est le nombre qui exprime la quantité de potasse qui peut s'unir aux acides gras étherifiés contenus dans 1 000 grammes de la substance essayée. Comme les matières grasses alimentaires ne renferment habituellement que peu d'acides libres, on n'en tient pas compte ; mais si l'on trouvait plus de 4 à 5 % d'acides libres, il faudrait les éliminer (voir p. 18) avant de déterminer l'indice de saponification. On commence par préparer une solution alcoolique de potasse en dissolvant 70 à 80 grammes de ce corps dans le moins d'eau possible et y ajoutant assez d'alcool à 97° centésimaux pour compléter à un litre. On abandonne au repos pour permettre au carbonate de potasse de se déposer et, pour cela, il

est recommandable d'attendre deux ou trois jours, puis on filtre sur un grand filtre à plis. Le liquide clair est conservé en flacon parfaitement clos.

D'autre part, on dissout 42 à 45 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur à 20-21° Baumé dans un litre d'eau, on rend parfaitement homogène et on en détermine le titre au moyen d'une solution aqueuse normale de soude ou de potasse. Pour cela, on en prélève 20 centimètres cubes que l'on place dans un vase en verre avec quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis, la liqueur alcaline titrée étant placée dans une burette graduée, on la laisse couler goutte à goutte, en remuant jusqu'à coloration rouge. On note le nombre N de centimètres cubés employés à cet effet. Comme chaque centimètre cube représente 0,056 de KOH, les N représentent $N \times 0,056$, donc 20 centimètres cubes de l'acide équivalent à $N \times 0,056$ de KOH.

$$1^{\text{co}} \text{ de la solution acide} = \frac{N \times 0,056}{20} = 0,0028N.$$

La matière grasse étant amenée à l'état de fusion ou étant naturellement fluide, on l'aspire dans un tube effilé et on la laisse tomber dans une fiole d'Erlenmeyer d'une contenance de

250 centimètres cubes et tarée à l'avance. On en pèse ainsi exactement 5 grammes, ce qui s'obtient par l'emploi du tube effilé et, au besoin, par l'usage d'une bande de papier à filtrer que l'on manœuvre de façon à absorber le produit employé en excès. On doit s'attacher à ne pas souiller les parois du vase.

On verse sur cette matière grasse 25 centimètres cubes de la solution alcoolique de potasse. En même temps, on place, dans une autre fiole 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. On place sur chaque récipient un verre de montre, ou mieux une petite boule de verre, qui en obture l'orifice et on les porte tous deux sur la plaque d'un bain-marie où ils restent soumis à une température d'environ 90° pendant vingt minutes, au cours desquelles on remue fréquemment et avec soin de façon à ne pas perdre de liquide. On retire alors du bain-marie et on abandonne une ou deux heures au repos. Il arrive souvent que, par le refroidissement, la matière grasse saponifiée se prend en masse ; il suffit alors de la réchauffer pour la faire rentrer en dissolution. On l'additionne ensuite

d'une dizaine de gouttes d'une solution de phtaléine du phénol et, l'acide chlorhydrique titré étant contenu dans une burette graduée, on le laisse tomber *goutte à goutte* dans le liquide, en ayant soind'agiter continuellement et cela jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse d'un seul coup. Le virage est net ; on note le nombre M de centimètres cubes d'acide employé.

D'autre part, on répète 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 sont poursuivies jusqu'à décoloration, ce qui exige un volume V d'acide.

On en conclut que les 25 centimètres cubes de liqueur alcaline employés à la saponification pouvaient 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'acide chlorhydrique et, comme 1 centimètre cube de celui-ci équivaut, d'après ce qui a été

dit précédemment, à $0^{\text{sr}},0028$ N de potasse, la quantité de potasse saturée par nos acides gras est :

$$(V - M) \times 0,0028 \text{ N.}$$

Mais nous avons 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 nombre de Kœttstorfer, la valeur en grammes :

$$\frac{(V - M) \times 0,0028 \text{ N}}{5},$$

on l'exprime en prenant le milligramme comme unité.

Remarques. — 1° L'essai témoin doit être effectué pour chaque série de déterminations ;

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'acide chlorhydrique titré inférieure à 2 centimètres cubes devra être recommencé.

Équivalent de saturation et poids moléculaire.
— On sait que le poids moléculaire d'un corps est déterminé par la somme des poids atomiques des éléments qui le constituent. Si certains élé-

ments se trouvent, dans la formule, affectés de coefficients, on devra, pour le calcul du poids moléculaire, multiplier leurs poids atomiques par le coefficient qui affecte le symbole qui les représente. Ainsi, le poids moléculaire de l'eau sera, pour H^2O : $2 \times 1 + 16 = 18$. Pour l'acide carbonique, il serait CO^2 : $12 + 16 \times 2 = 44$.

Les acides gras qui composent les matières grasses étant tous monobasiques, c'est à-dire prenant tous une molécule de base monovalente pour donner un sel neutre, les quantités centésimales d'alcali qu'exigeront, pour leur neutralisation, deux d'entre eux, seront inversement proportionnelles à leur poids moléculaire. Ainsi, si 120 et 240 sont les poids moléculaires respectifs de deux acides, il faudra le même poids 56,1 de potasse KOH pour saturer 120 grammes du premier ou 240 grammes du second. Par suite, un gramme du premier exigera $\frac{56,1}{120}$ de potasse, tandis qu'un gramme du second n'exigera que $\frac{56,1}{240}$ de potasse. D'une façon générale, si P est le poids moléculaire d'un acide monobasique, la quantité de potasse qu'il exigera pour saturer une de ses molécules sera 56,1, indépendante de la valeur attribuable à P ; donc le poids P sature 56,1 grammes de potasse, 1 gramme de ces acides

Tableau n° 15. — Indices de saponification d'après les expériences de Kœttstorfer, Stoddart, Archbutt et Allen.

Nature des produits	Grammes de potasse pour 1000 gr. d'huile ou indice de saponification exprimé en KOH	Équivalent (1) moyen de saturation
Huile de coco et de palme	270 à 275	205
Corps gras du beurre	221,5 233,4	247,1
Huile de croton	215,6	261
Graisse de cheval.	199,4	281,0
Graisse de rôti.	197 à 196,5	285,1
Suif	196,8	285,1
Lard	195,8 195,4	286,8
Huile de graine de coton.	191 à 196,5	286,7 à 296,8
" de phoque	191 196	
" de lard	191 196	
" d'olive	191 196	
" de baleine	190 191	
" de graine de lin.	189 195	
" de graine du Niger	189 191	
Huile de pilchard.	186 à 187,5	301 à 320
" de morue	182 187	
" de ricin	176 178	
" de colza et de navette	175 179	
Huile de foie de requin.	150 à 170	350
" de baleine à gros nez	141,2	397
" de spermacéti.	130 à 134,4	417 à 432

(1) Ce nombre est calculé en divisant 56,1 poids moléculaire de KOH, par le nombre de grammes de KOH nécessaires pour saponifier 1 gramme d'huile.

sature $\frac{56,1}{P}$. Si maintenant on connaît la quantité A de potasse saturée par 1 gramme d'acide gras, on peut en déduire leur poids moléculaire d'après la formule $A = \frac{56,1}{P}$ d'où :

$$P = \frac{56,1}{A} = \text{poids moléculaire.}$$

Quand, au lieu d'opérer sur des acides gras, on a affaire à des glycérides et que l'on connaît leur indice de saponification S, on peut, pour les mêmes raisons et par une formule analogue, calculer leur équivalent de saturation E :

$$E = \frac{56,1}{S}.$$

Cet équivalent de saturation exprime le poids de la molécule de glycéride, dont l'acide libéré peut saturer une molécule de potasse.

Dosage des acides solubles. — Pour effectuer le dosage des acides solubles, on procède exactement comme pour la détermination de l'indice de Kœttstorfer, de telle façon que, comme l'a indiqué M. Planchon, les deux essais peuvent être faits sur la même prise d'essai ; mais il faut employer un flacon d'Erlenmeyer de 200 à 250 centimètres cubes, jaugé spécialement en y intro-

duisant 150 centimètres cubes d'eau alcoolisée à 15 %, chauffant à 50° et marquant, soit à la pointe de diamant, soit par un trait de vernis, le niveau du liquide.

Dans un vase ainsi jaugé, et sec, on introduit exactement 5 grammes du corps gras, 25 centimètres cubes de la solution alcoolique de potasse et on effectue la saponification comme il a été dit. On détermine ensuite la quantité M d'acide chlorhydrique nécessaire pour faire disparaître la coloration rouge due à la phthaléine. On connaît, d'autre part, le volume V d'acide chlorhydrique à employer 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 Kœttstorfer, on continue les affusions d'acide jusqu'à ce qu'on ait employé exactement un volume V . Par suite, la potasse est entièrement neutralisée, et les acides gras sont mis en liberté. On les porte à la température de 50° en y ajoutant assez d'eau bouillante pour affleurer au trait de jauge. On place alors sur l'orifice du ballon une petite lame de caoutchouc que l'on presse avec la paume de la main et on agite 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. On place 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

Tableau n° 16. — Acides solubles de quelques matières (d'après M. Planchon)

Matières grasses	Nombre de cc. de soude $\frac{N}{10}$ pour saturer 50 cc. de liquide provenant du traitement de 5 gr. de matière grasse.	Exprimés en acide butyrique
Beurre de vache.	7,3 à 8,35	3,85 4,41
Beurre de coco. .	5,5 (un peu variable)	2,9
Oléomargarine. .	0,3 à 0,5	0,158 à 0,264
Huiles végétales.	0,3 à 0,5	0,158 à 0,264

plis (1). On prélève exactement 50 centimètres cubes du liquide filtré, on les additionne de phta-

(1) Si, au lieu de les jeter sur un grand filtre à plis, on les fait passer sans perte sur un filtre ordinaire préalablement taré puis humecté d'eau, sur lequel on les lavera à l'eau bouillante pour les peser après dessiccation, on déterminera du même coup l'indice de Helmer (voir p. 81).

léine du phénol et on en détermine l'acidité au moyen d'une liqueur aqueuse décijnormale de soude ou de potasse dont on emploie A centimètres cubes. On exprime l'acidité en acide butyrique en multipliant par 0,528 le nombre A ainsi obtenu.

Cette méthode, due à M. Planchon, n'est guère employée que pour l'analyse du beurre de vache. Ses indications sont inférieures à la vérité, mais les nombres obtenus restent comparables à eux-mêmes.

Détermination des acides volatils, ou indice de Reichert modifié, ou indice de Reichert-Meissl-Wollny (tableau n° 17). — Dans une capsule de porcelaine d'une contenance de 100 à 150 centimètres cubes, on introduit 5 grammes de matière grasse exactement pesée, 2^{gr},5 de potasse à l'alcool préalablement dissoute dans 50 centimètres cubes d'alcool à 90° centésimaux et un agitateur. On porte au bain-marie en agitant de temps à autre et on continue l'action de la chaleur pendant quatre heures. Il est, en effet, indispensable de chauffer, et d'agiter fréquemment pour favoriser le départ total de l'alcool dont la présence aurait pour résultat d'éthérifier plus tard une portion des acides volatils et de diminuer par là l'indice de Reichert.

On détache alors soigneusement le savon et on le place sans perte dans une fiole d'Erlenmeyer de 200 à 250 centimètres cubes. On verse par-dessus 100 centimètres cubes d'eau bouillante

**Tableau n° 17. — Indice de Reichert modifié
(de différents corps gras).**

(Nombre de centimètres cubes de lessive alcaline décinormale nécessaires pour neutraliser les 110 centimètres cubes du liquide distillé provenant du traitement de 5 grammes de matière).

Huiles et graisses végétales	Indices	Huiles et graisses animales	Indices
		Beurre de vache pur . .	26 à 32
Huile de croton . . .	12,1		
Beurre de coco . . .	1 à 7,4		
Beurre de palme . . .	1 4,8		
		Huiles de poissons suivant leur acidité .	4 à 25
Huiles végétales . . .	0,5 3	Oléomargarine	0,5 à 3
		Graisse de veau	0,5 1
		Suif de bœuf .	0,2
		Suif de mouton	0,2
		Axonge . . .	0

mesurés à l'éprouvette graduée, l'on couvre avec un verre de montre et on porte au bain-marie, en agitant de temps à autre jusqu'à dissolution complète.

La solution de savon est alors additionnée de 40 centimètres cubes d'une liqueur aqueuse renfermant 170 grammes d'acide phosphorique sirupeux par litre, puis de 2 ou 3 grains de pierre ponce *pulvérisés*. On maintient le vase bien vertical et, au moyen d'un bon bouchon laissant passer un tube coudé qui pénètre à peine dans la fiole, on la réunit à un réfrigérant descendant. On chauffe à feu vif de façon à distiller 110 centimètres cubes en 15 à 20 minutes. Le liquide distillé est recueilli dans un ballon jaugé à 110 centimètres cubes. On arrête le feu quand ce volume de liquide a été recueilli exactement. Il faut veiller attentivement à ce que la flamme du bec de gaz ne s'étale pas au-delà de la surface occupée par le fond du vase d'Erlenmeyer pour ne pas produire l'altération de la matière grasse le long des parois. Afin d'éviter l'entraînement de petites quantités d'acide minéral, j'ai l'habitude de placer à 1 ou 2 centimètres de l'orifice inférieur du tube de verre qui émerge dans le vase à distillation, une petite lame de caoutchouc, de surface un peu plus large que l'orifice

du tube et dont on assure la position par deux épingles qui, la traversant, vont loger leurs pointes presque aux extrémités d'un même diamètre du bouchon qui donne passage au tube. De cette façon, les projections, si elles se produisent, sont arrêtées par la lame de caoutchouc, tandis que les vapeurs s'échappent librement dans le tube de verre pour aller se condenser dans le réfrigérant descendant où circule un courant d'eau froide (*fig.* 4).

Comme la potasse renferme souvent des carbonates, il est bon de faire en même temps que chaque série de déterminations, un essai à blanc ; pour cela, on prend les mêmes proportions de potasse et d'alcool que précédemment, on place dans une capsule de porcelaine qu'on chauffe au bain-marie pendant quatre heures. On reprend directement dans la capsule par 100 centimètres cubes d'eau bouillante et 40 centimètres cubes de solution phosphorique, on ajoute de la ponce et on distille comme il vient d'être dit.

Les liquides de distillation sont privés des acides insolubles entraînés, par filtration sur un grand filtre à plis. On prélève alors exactement 100 centimètres cubes du liquide clair filtré, on y ajoute quelques gouttes de phtaléine du phénol, et on en détermine l'acidité au moyen

d'une solution alcaline *décinormale*. On note le nombre de centimètres cubes utilisés à cet effet, on en retranche le nombre obtenu pour le témoin, et on multiplie par 1,1 la différence A ainsi établie, afin de la ramener à ce qu'elle serait si le titrage était effectué sur les 110 cen-

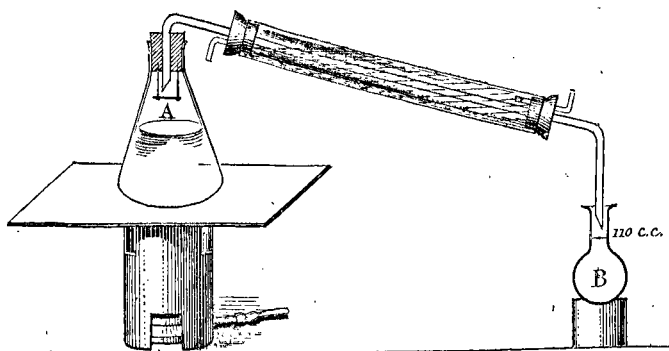


Fig. 4. — Dosage des acides volatils

timètres cubes de liquide distillé. Le produit $1,1A$ représente l'indice de Reichert modifié.

Détermination des acides gras fixes ou indice de Hehner. — On prépare un filtre de 10 à 12 centimètres de diamètre en papier Berzélius un peu épais. On le lave 5 ou 6 fois avec de l'eau bouillante, on le laisse égoutter, puis on le porte à l'étuve à 100° pendant deux

heures. On le laisse refroidir sous un exsiccateur, et on le pèse.

D'autre part, on pèse exactement 10 grammes de corps gras dans une capsule de porcelaine d'environ 12 à 15 centimètres de diamètre, on verse par-dessus 50 centimètres cubes d'alcool à 95° centésimaux et 6 à 7 centimètres cubes d'eau dans laquelle on a préalablement fait dissoudre 5 grammes de potasse caustique. On porte sur un bain-marie, et l'on agite de temps à autre jusqu'à obtention d'une masse opaque s'émiettant facilement. On verse alors dessus 200 centimètres cubes d'eau bouillante et on abandonne au bain-marie jusqu'à dissolution absolument complète. On verse goutte à goutte 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20° B., et l'on continue à chauffer au bain-marie jusqu'à ce que les flocons formés se soient transformés en une couche huileuse parfaitement limpide. La couche aqueuse doit, à ce moment, être claire. On place alors le papier taré dans un entonnoir, et on le remplit à moitié avec de l'eau chaude. Quand il est bien imbibé, on y verse le contenu de la capsule en ayant soin que le niveau du liquide ne dépasse jamais les $\frac{2}{3}$ de la hauteur de l'entonnoir. On continue de la sorte jusqu'à ce que tout le liquide

soit jeté sur le filtre, et on rince soigneusement la capsule et l'agitateur avec de l'eau chaude qui enlève facilement les acides gras. Ceux-ci restent sur le filtre et ne passent nullement, si le filtre est toujours maintenu humide; il n'en serait pas de même si on le laissait sécher. On continue le lavage des acides gras, sur le filtre, au moyen d'eau bouillante jusqu'à ce que les liquides filtrés ne soient plus du tout acides au papier de tournesol, ce qui exige 1 litre 1/2 à 2 litres d'eau et, quand ce résultat est atteint, on place l'entonnoir et son contenu sur une fiole conique complètement remplie d'eau. De cette façon, les acides gras se refroidissent et se solidifient sur le filtre qui, restant humide, ne les laisse pas passer.

On enlève ensuite le filtre et son contenu; on place le tout dans un becherglas taré, on porte à l'étuve à 105° pendant deux heures, on laisse refroidir sous un exsiccateur, et on pèse. On reporte à l'étuve pendant un quart-d'heure et l'on pèse à nouveau pour s'assurer que la dessiccation était complète. L'écart ne doit pas dépasser 0^{sr},005.

Si, du poids trouvé dans cette pesée, on retranche la somme des poids du filtre et du becherglas, on aura le poids des acides gras inso-

lubles fournis par 10 grammes de matière grasse. Ce nombre, multiplié par 10, donne la teneur pour 100, ou indice de Hehner.

Tableau n° 18. — Indice de Hehner de quelques corps gras.

(Poids d'acides gras insolubles dans l'eau, renfermés dans 100 grammes de la matière).

Huiles et graisses végétales	Indices	Huiles et graisses animales	Indices
Palme . . .	96,60		
Arachide . .	95,86		
Sésame . . .	95,86		
Coton . . .	95,75		
Olive . . .	95,43		
Œillette . .	95,38		
		Suif (graisse) .	95 - 95,65
		Axonge . . .	94,65-95,80
		Oléo - margarine . . .	94,60-95,60
Graisse de cacao . . .	94,59-95,65		
Beurre de coco	86 - 87	Beurre de vache . . .	86,5 - 89,0

On peut aussi opérer suivant les indications de la p. 76.

Détermination des acides non saturés.

— On se propose ou d'évaluer le nombre de

liaisons multiples que renferment les acides gras d'une substance donnée, ou de doser pondéralement la proportion des acides non saturés. Le premier problème, le plus simple, se résolvant plus facilement que le second, nous nous en occuperons tout d'abord. Rappelons que les acides non saturés jouissent de la propriété de fixer autant d'halogène qu'ils ont de valences non saturées. C'est sur cette propriété qu'est fondée la détermination de l'indice d'iode, ou indice de Hübl.

INDICE D'IODE OU DE HÜBL

On peut à volonté le déterminer ou sur les matières grasses elles-mêmes, ou sur leurs acides gras. Lorsque la substance expérimentée ne renferme ni huiles siccatives ni huiles de poissons riches en acides non saturés, il est avantageux d'opérer sur les acides gras, parce que la préparation de ceux-ci constitue une véritable épuration de la substance. Quand, au contraire, il s'agit d'huiles siccatives ou d'huiles de poissons, il est préférable d'opérer sur les glycérides, parce qu'au cours des opérations nécessaires à la préparation des acides gras, ceux d'entre eux qui possèdent plus d'une double liaison peuvent fixer de l'oxygène, donner naissance à des produits volatils et à des anhydrides acides.

Lorsque l'indice d'iode aura été déterminé sur les acides gras, il faudra, pour le rapporter au corps gras lui-même, multiplier le résultat obtenu par le centième de l'indice de Hehner de la substance essayée ou, si ce nombre est inconnu, par 0,955, parce que les graisses ne renferment, en moyenne (sauf quelques exceptions, telles que beurre de vache, de coco, etc.), que 95,5 % d'acides gras insolubles.

Si le produit à examiner est rance, ou si l'on a des raisons d'y suspecter la présence de produits d'oxydation, il faut, au préalable, le priver des oxy-acides qu'il peut contenir; on y arrive facilement en dissolvant les acides gras dans de l'éther de pétrole bouillant avant 75°, filtrant et chassant l'éther de pétrole en chauffant le filtratum au bain-marie dans un courant d'acide carbonique. Cette purification, utile dans certains cas spéciaux, est absolument inutile dans l'examen des huiles et des corps gras alimentaires.

On prépare pour l'essai :

1° Une solution d'iode, en agitant fréquemment à froid 50 grammes d'iode bi-sublimé dans environ 700 à 800 centimètres cubes d'alcool à 95° centésimaux. La dissolution terminée, on complète 1 litre avec de l'alcool à 95°, on jette sur un grand filtre à plis pour en séparer les

impuretés insolubles et on conserve en un lieu obscur dans un flacon bien clos ;

2° Une solution de bichlorure de mercure, en dissolvant 60 grammes de ce corps dans un litre d'alcool à 95° centésimaux ;

3° Une solution d'hyposulfite de soude à 24^{sr},8 par litre ; l'hyposulfite employé devra être absolument neutre ;

4° Une solution aqueuse contenant, par litre, 9 grammes d'iodate de potasse ;

5° Une solution à 200 grammes par litre d'iodure de potassium ;

6° Une solution d'empois d'amidon obtenue en versant sur 2 grammes d'amidon pulvérisé, 100 centimètres cubes d'eau distillée bouillante, agitant et filtrant. Pour conserver cette solution, il suffira de jeter dans le flacon qui la renferme une parcelle de bi-iodure de mercure.

Pour l'essai, on prendra exactement 0,3 d'huile ou d'acide gras, pour les produits qui absorbent plus de 110 d'iode, et 0,5 pour les autres. La pesée s'effectue, soit dans un verre de montre taré, soit, comme je l'ai indiqué, dans une petite nacelle en verre qu'on trouve aujourd'hui chez les verriers et qu'on peut 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. Quand 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 10 centimètres cubes de chloroforme destiné à dissoudre le corps gras (pour les matières solides, il faut agiter quelque temps). Si, au contraire, la pesée a été effectuée dans un verre de montre, on la chauffe quand 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^{cc}. Dans tous les cas, en même temps, on place dans un autre flacon également de 500 centimètres cubes, une même quantité de chloroforme, puis, dans chacun d'eux, on verse exactement 20 centimètres cubes de la liqueur d'iode et 20 centimètres cubes de la liqueur de bichlorure de mercure. On bouche le flacon, on agite, on note l'heure et on

abandonne deux heures au repos. Au bout de ce temps, on verse dans chacun de ces flacons 25 centimètres cubes de la liqueur d'iodure de potassium et l'on agite 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. On verse alors d'un seul coup 100 centimètres cubes d'eau distillée et on agite pour rendre homogène. Il ne reste plus qu'à titrer l'iode resté libre. A cet effet, la liqueur d'hyposulfite de soude étant contenue dans une burette graduée, on la laisse couler *goutte à goutte*, dans l'essai à titrer, en agitant sans cesse, et l'on en continue les affusions jusqu'à ce que l'essai ne soit plus que légèrement coloré en jaune. A ce moment, on y ajoute 5 à 10 centimètres cubes d'empois d'amidon qui colore la masse en vert, et on continue très soigneusement les additions d'hyposulfite jusqu'à ce qu'une goutte de cette liqueur produise la décoloration de l'essai. Cette décoloration doit persister même par agitation. On note, d'une part, le nombre N de centimètres cubes employés pour l'essai et, d'autre part, le volume V de la même liqueur employée pour le témoin. $V - N$ représente, en centimètres cubes

d'hyposulfite de soude, l'iode fixé par le corps gras.

Pour titrer l'hyposulfite, on place 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 environ 10 centimètres cubes d'eau, on y ajoute *exactement* 10 centimètres cubes d'une solution décimale d'acide sulfurique et quelques centimètres cubes d'empois d'amidon. Dans la liqueur ainsi obtenue, on verse goutte à goutte l'hyposulfite en remuant constamment jusqu'à décoloration et on note 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 en essai dont le poids est P (0,3 ou 0,5 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 soude.

Tableau n° 19. — Indices d'iode des corps gras
(Poids d'iode fixé par 100 grammes du corps gras essayé)

Huiles et graisses végétales	Huiles et graisses d'animaux	
	Marins	Terrestres
Lin	156-190	
Noix	144	
Chênevis	143	
Cameline	138-139,7 (1)	
Œillette	133-136	
Tournesol	129	
Mais	119-122	
Faine	106	
Coton	105-109	
Sésame	104-106	
Abricot	100	
Croton	100-101	
	Sardine.	193
	Foie de morue	130-166
	Phoque.	124-152
	Poissons	110-160
	Baleine.	105-116
	Foie de requin	101,8

Colza	99-105				
Amande douce	98,1				
Navette	98-103				
Arachide	97-103				
Moutarde	96				
Margarine de co- ton	84-90				
Ricin	83-84				
Noisette	80-87,5				
Olive	79,3-89,5				
Karité	67,2				
Palme	51,5				
Beurre de cacao	34-37,4				
Illipé	24,9				
Coprah	10				
Palmiste	10-17,6				
Beurre de coco .	8-8,9				
		Spermacéti	82		
		Cachatot	81 — 82		
		Pieds de cheval .	87		
		Graisse d'oie . . .	71,5		
		Pieds de mouton .	71		
		Pieds de bœuf . .	63-72		
		Lard (huile) . . .	61,9		
		Saindoux (graisse)	50 — 69		
		Oléo-margarine . .	50		
		Suif (graisse) . .	32 — 47		
		Beurre de vache	26 — 35		

(1) COFFIGNIER. — *Rev. Chim. Ind.*, 1900, p. 330.

Tableau n° 20. — Proportions centésimales d'acides non saturés (acides liquides) contenus dans quelques corps gras, et leurs indices d'iode

Matières grasses	Acides liquides p. 0/0	Indices d'iode des acides liquides	Indices d'iode des acides totaux
Huile de spermacéti	100	82,09	82,19
" de foie de requin	97,40	107,53	104,8
" d'œuflette	95,5	150	143
" de phoque de Russie.	91,0	150,6	137,19
" de maïs	90,3	140,7	127
" de foie de morue de Norvège.	90,15	174,19	157,04
" d'olive italienne.	89,6	97,5	87,5
" de noisette	89,1	97,6	87,0
" d'olive espagnole	89,0	100,4	89,5
" de baleine de Norvège	88,30	130,95	113,74
" "			117,17
" de foie de morue du Japon	87,6	155,63	136,29
" de navette.	87,2	120,7	105,3
" de sésame.	86,6	131	116
" d'arachide	80,0	128,5	103
" de coton blanche d'Amérique.	76,2	147,5	112,5
" " jaune "	76,1	147,3	112,2

Huile de coton jaune du Pérou	75,9	147,8	111,2
" " blanche d'Allemagne	75,9	147,1	112,2
" " jaune d'Égypte	75,9	148,2	112,5
" " blanche anglaise	75,4	146,8	110,9
Graisse de porc de Vienne	66,5	95,2	63,4
" " de Hongrie	65,3	96,2	62,9
" " d'Amérique	65,1	104,5	68,1
" " de Roumanie	64,4	96,0	61,9
Margarine de coton	60,5	144,5	87,5
Graisse de porc de Berlin	56,8	96,6	54,9
Suif de bœuf d'Australie	50,8	92,4	47,0
" de mouton de Hongrie	43,3	92,7	40,2
" de bœuf de Berlin	43,2	92,2	39,9
Beurre de coco	16,0	54,0	8,7
Huile de ricin	106,9	106,9	
" d'amande douce	101,7	101,7	
" de ravison	124,2	124,2	
" de colza	125	125	
" d'abricot	111,8	111,8	
" de maïs	145	145	
" de tournesol	154	154	
" de cameline	165	165	
" de noix	167	167	
" de lin	195	195	

Dosage des acides non saturés ou acides liquides, ou acides fluides. — La détermination exacte de ce nombre exige de très grandes précautions et constitue une opération compliquée que l'on a rarement l'occasion de pratiquer. Pour la réaliser, on se fonde sur la propriété que possèdent les sels de plomb des acides non saturés d'être solubles dans l'éther sulfurique, alors que les sels des acides saturés y sont presque insolubles. Toutefois, en raison de l'aptitude particulière qu'ont les acides linoléique et linoléinique d'absorber l'oxygène de l'air pour saturer leurs doubles liaisons, propriété qui se trouve considérablement augmentée quand ils sont combinés au plomb, ces différentes manipulations doivent être effectuées à l'abri de l'air, dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène.

Jusqu'à présent, les analystes n'ont appliqué la séparation des acides solides et liquides qu'à la recherche des huiles végétales dans le saindoux.

Pour ce cas particulier, l'exactitude absolue des résultats n'est pas exigible et l'on se contente souvent de nombres comparatifs obtenus par des procédés aussi simplifiés que possible.

Le procédé suivant donne des résultats exacts

dans tous les cas : on saponifie comme à l'ordinaire 6 grammes de graisse avec 25 centimètres cubes de solution de potasse alcoolique à 70 grammes par litre. La saponification terminée, on ajoute une dizaine de gouttes de phtaléine du phénol, puis de l'acide acétique au dixième jusqu'à disparition de la teinte rouge.

On place, d'autre part, dans un vase de Bohême conique d'environ 500 centimètres cubes, 60 centimètres cubes d'une solution d'acétate neutre de plomb à 10 % et 300 centimètres cubes d'eau. On porte à l'ébullition et l'on y verse goutte à goutte la matière grasse saponifiée, comme il a été dit précédemment, en ayant soin d'agiter constamment. Il se forme aussitôt un savon de plomb insoluble qu'il faut obtenir sous forme compacte. A cet effet, on porte immédiatement le vase dans de l'eau froide où on l'agite en lui imprimant un mouvement de rotation pendant 10 minutes. On laisse reposer le temps suffisant pour que la solution aqueuse soit à peu près complètement éclaircie, c'est-à-dire environ deux à quatre heures, et on décante la solution surnageante, ce qui se fait facilement en raison de l'adhérence du précipité sur les parois du vase. On le lave trois fois de suite avec 120 centimètres cubes d'eau chaude à 50-60° C.

en décantant chaque fois les liquides de lavage. Généralement, les derniers liquides ne donnent plus la réaction des sels de plomb, mais s'il en était autrement, il faudrait poursuivre les la-

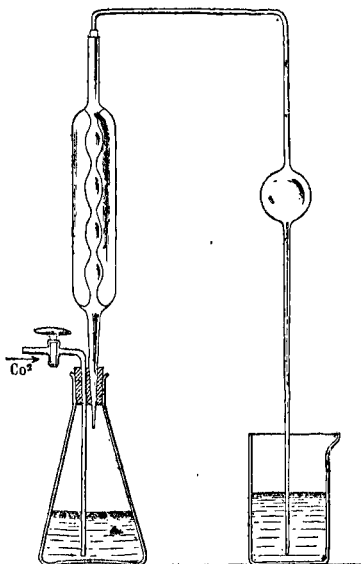


Fig. 5. — Extraction des acides non saturés.

vages jusqu'à élimination complète des sels de plomb solubles. Après refroidissement, on enlève avec du papier à filtre les quelques gouttes d'eau adhérentes au savon de plomb et aux parois du vase. On verse sur ce savon 100 centimètres cubes d'éther sulfurique, et on relie par

un bon bouchon percé de deux trous, à un réfrigérant ascendant (*fig. 5*). Dans le second trou passe un tube de verre pénétrant légèrement dans le liquide et en relation avec un appareil à acide carbonique. La partie supérieure du réfrigérant porte un long tube descendant muni d'une boule d'environ 100 centimètres cubes qui, avec l'admission de l'acide carbonique, permet d'obvier à l'absorption qui résulte de la condensation des vapeurs d'éther dans le réfrigérant. L'extrémité inférieure de ce tube plonge dans 200-250 centimètres cubes d'eau récemment bouillie. On fait passer pendant quatre ou cinq minutes le courant d'acide carbonique, puis on l'interrompt en fermant l'orifice du tube qui amenait le gaz dans la fiole et on chauffe celle-ci pendant un quart d'heure au bain-marie. On laisse refroidir dans un lent courant d'acide carbonique, puis on arrête l'arrivée de ce gaz en obturant le tube qui lui donnait accès dans la fiole, et on abandonne au repos toute la nuit. Le lendemain, on décante sur un grand filtre à plis la majeure partie de la liqueur étherée limpide et on la reçoit dans un entonnoir à décantation d'environ 200 centimètres cubes, on l'additionne de 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fait en ajoutant, à une partie

d'acide du commerce, 4 parties d'eau. On bouche l'entonnoir et l'on agite pendant plusieurs minutes, après quoi on abandonne 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. On soutire alors la couche aqueuse inférieure. On agite encore deux fois la liqueur étherée avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on laisse reposer, on soutire chaque fois la couche aqueuse. Finalement, on jette sur un filtre sec la solution étherée que l'on recueille dans une fiole conique. On relie celle-ci, d'une part, à un appareil producteur d'acide carbonique (destiné à chasser l'air au début et à faciliter le départ de l'éther à la fin de l'opération) et, d'autre part, à un réfrigérant descendant, puis on chauffe 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 le courant d'acide carbonique. Après quoi on les aspire dans un tube effilé pour en peser 0^{sr},3 et déterminer l'indice d'iode E.

Si 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 un 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 95,5, il suffira de multiplier par 0,955 pour avoir la teneur de la graisse en acides liquides. Bien entendu, on ne pourra pas employer ce facteur pour le beurre de vache ou de coco, qui ont des indices de Hehner différents.

Cette méthode de dosage indirect des acides liquides est plus rapide et plus exacte que celle qui consisterait à traiter les sels de plomb par l'éther et à peser ceux qui seraient insolubles.

Détermination des acides hydroxylés.

— On prépare environ 60 grammes d'acides gras bien privés d'alcool (p. 21) que l'on fond et que l'on filtre à une température supérieure de 20 ou 30° à leur point de fusion. Cette opération a pour but de donner des acides parfaitement privés d'eau, dont on prélève 50 grammes que l'on place avec 40 centimètres cubes d'*anhydride acétique* dans un ballon sec, que l'on chauffe pendant deux heures au réfrigérant à reflux. Au bout de ce temps, on y ajoute un demi-litre d'eau bouillante, 1 ou 2 grammes de pierre ponce pulvérisée et on porte à l'ébullition pendant 10 minutes. On soutire ensuite la couche

aqueuse, soit avec un siphon, soit en employant un entonnoir à décantation et on la remplace par de nouvelle eau bouillante pour chauffer encore 10 minutes et séparer comme il vient d'être dit. On continue ces lavages à l'eau bouillante jusqu'à ce que tout l'acide acétique libre soit éliminé, ce qui est obtenu quand les liquides aqueux de lavage ne rougissent plus du tout le papier de tournesol. On recueille alors les acides acétylés et on les jette sur un filtre en papier sec. Après filtration, on en pèse 5 grammes que l'on dissout dans l'alcool, on y ajoute une dizaine de gouttes de phtaléine du phénol, puis de la potasse alcoolique titrée jusqu'à virage au rouge. De la quantité d'alcali employé, on déduit la quantité de potasse saturant 1 gramme de ces acides gras acétylés, ou *chiffre de l'acide des acides gras acétylés*. Ce résultat obtenu, on verse 20 centimètres cubes de solution alcoolique de potasse à 70 grammes par litre (p. 67), on fait bouillir pendant 25 minutes au réfrigérant ascendant de façon à décomposer les dérivés acétylés et à mettre en liberté l'acide acétique qui s'unit à la potasse ; après refroidissement, on ajoute une dizaine de gouttes de phtaléine du phénol et l'on revient avec de l'acide chlorhydrique titré jusqu'à disparition de la coloration

rouge. Si l'on suppose que les 20 centimètres cubes de potasse mis en œuvre contenaient P grammes de KOH et que l'acide employé en retour correspondait à p grammes de KOH, on en conclura que 5 grammes des acides hydroxylés renfermaient une quantité d'acide acétique capable de saturer P — p de KOH. La quantité de potasse correspondant à 1 seul gramme aurait été $\frac{P-p}{5}$. Ce nombre, exprimé en milligrammes, représente l'indice d'acétyle du produit examiné.

Tableau n° 21. — Indices d'acétyle des huiles végétales

Nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saturer l'acide acétique, étherifié, contenu dans un gramme du corps gras acétylé (d'après Bénédikt).

Huiles	Indices d'acétyle
Ricin.	153,4
Croton	38,64
Coton	16,6
Œillette.	13,1
Sésame	11,5
Lin	8,5
Chênevis	7,6
Cameline	7,5
Noix	7,5
Moutarde	6,9
Colza.	6,3
Faïne.	6,1
Amande douce	5,8
Noisette.	4,9
Olive.	4,7
Arachide	3,4

Détermination des oxyacides totaux. —

On ne l'applique généralement qu'à l'étude des huiles oxydées ; elle est basée sur l'insolubilité dans l'éther de pétrole des oxyacides, alors que les acides gras fixes y sont solubles.

Pour le dosage, on saponifie 5 grammes d'huile par la potasse alcoolique, on chasse complètement l'alcool au bain-marie, ce qui exige 3 à 4 heures, on dissout le savon dans l'eau bouillante (200 centimètres cubes), on verse dans un entonnoir à robinet de 500 centimètres cubes et on laisse refroidir. On décompose la solution de savon par un léger excès d'acide chlorhydrique, et on verse dessus 60 centimètres cubes d'éther de pétrole. On agite et on laisse reposer jusqu'à obtention de deux couches bien séparées et parfaitement claires. On soutire la couche aqueuse d'abord, puis la couche éthérée. Les oxyacides gras restent sous forme d'une masse poisseuse qui adhère aux parois de l'entonnoir. On les lave à l'éther de pétrole et, s'ils sont abondants, on leur fait subir un nouveau traitement destiné à en extraire les acides non oxydés qu'ils peuvent renfermer. A cet effet, on les dissout dans la soude ou l'ammoniaque aqueuse, on décompose la solution de savon par un acide et on traite par

l'éther de pétrole qui dissout les acides non oxydés. Les oxyacides insolubles sont alors dissous dans l'alcool absolu chaud et la solution est évaporée dans une capsule tarée. L'augmentation de poids indique la teneur en oxyacides.

Dosage de l'acide arachidique. *Procédé Renard modifié par MM. Tortelli et Ruggeri.*

— On saponifie, 20 grammes d'huile par 50 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse à 120 grammes par litre, en chauffant au réfrigérant ascendant. On ajoute au liquide quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis goutte à goutte juste assez d'acide acétique à 10 % pour faire disparaître la coloration rouge. On chauffe, d'autre part, dans une fiole conique 200 centimètres cubes d'acétate de plomb à 10 % et 100 centimètres cubes d'eau. Quand la masse est à l'ébullition, on y verse, en mince filet, la totalité de la solution alcoolique de savon préparée précédemment et l'on agite sans cesse. On porte aussitôt la fiole conique sous un courant d'eau froide et on l'y maintient pendant 10 minutes, en donnant constamment au vase un mouvement de rotation. On laisse reposer et l'on verse tout le liquide clair. On lave le savon trois fois de suite avec chaque fois 200 centimètres cubes d'eau à 60-

70° C., puis on laisse refroidir. On égoutte soigneusement et on verse sur le savon de plomb ainsi lavé et adhérent aux parois du vase, 200 centimètres cubes d'éther fraîchement redistillé. On agite, on fixe à un réfrigérant ascendant et l'on chauffe au bain-marie en maintenant l'éther à une douce ébullition pendant 20 minutes, en ayant soin d'agiter de temps à autre pour détacher le savon des parois du vase.

On retire la fiole et on la met dans l'eau froide pendant une demi-heure. On filtre alors la solution éthérée en ayant soin d'entraîner aussi peu que possible de précipité. On reprend par 100 centimètres cubes de nouvel éther et l'on répète le chauffage au réfrigérant ascendant, puis le refroidissement dans l'eau. On décante à nouveau l'éther sur le filtre qui a déjà servi à cet usage et, au moyen de nouvel éther, on fait tomber tout le précipité sur le filtre. On lave 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 l'évaporation et, quand ce résultat est atteint, on place l'entonnoir et son filtre sur une boule à séparation ; on crève le filtre et, avec de l'éther, on en chasse le contenu dans l'entonnoir. On emploie, à cet effet, 200 centimètres cubes d'éther. On ajoute

150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 % ; on agite pour décomposer le savon et dissoudre dans l'éther les acides ainsi mis en liberté, puis on laisse la couche éthérée devenir claire et on évacue la couche aqueuse sous-jacente qui entraîne la plus grande partie du chlorure de plomb formé. On lave à nouveau avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 % et l'on effectue au besoin un troisième lavage de façon à enlever tout le chlorure de plomb. On lave ensuite deux fois avec 100 centimètres cubes d'eau distillée ; on soutire l'eau et on jette sur un petit filtre la liqueur éthérée que l'on recueille dans une fiole conique ; on lave le vase et l'entonnoir avec un peu d'éther qu'on joint à la portion principale et on soumet à la distillation pour chasser tout le dissolvant. Le résidu est composé d'acides gras solides. On verse dans le vase qui les renferme 100 centimètres cubes d'alcool à 90° et une goutte d'acide chlorhydrique normal. On ferme le flacon avec un bouchon traversé par un thermomètre et l'on chauffe, en agitant, jusqu'à 60°. La dissolution étant ainsi obtenue, on laisse refroidir pendant 4 heures ; on jette sur un filtre le précipité et on l'y lave avec 30 centimètres cubes d'alcool à 90° centésimaux em-

ployés en 3 fois (10 centimètres cubes chaque fois), puis à plusieurs reprises à l'alcool à 70° centésimaux. On place sous l'entonnoir un petit ballon de 250 centimètres cubes et l'on verse sur le filtre de l'alcool absolu bouillant qui dissout le précipité; on chasse l'alcool par distillation et on reprend le résidu par 100 centimètres cubes d'alcool à 90° (sauf dans le cas où le résidu est très faible, on se contente alors de 50 centimètres cubes d'alcool à 90°).

On chauffe au bain-marie à 60° après avoir ajouté une goutte d'acide chlorhydrique normal pour éclaircir la liqueur. On laisse refroidir 4 heures, on filtre, on égoutte bien et on lave 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 quand 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 lignocérinique $C^{24}H^{48}O^2$. On les dissout en jetant sur le filtre de l'alcool absolu bouillant et on recueille les liquides dans une capsule tarée que l'on porte au bain-marie pour en éliminer tout l'alcool. On des-

sèche le résidu dans l'étuve à 100° pendant une heure et l'on pèse.

On prend, au tube capillaire, le point de fusion de ces acides. Celui-ci doit être compris entre 74 et $75^{\circ},5$.

Il faudra, 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 suffira 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^o Si on a trouvé un poids variant de 2^{sr} , 07, à 0,5, il faudra ajouter pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90° centésimaux :

$0^{\text{sr}},07$ à 15° ; $0,08$ à $17^{\circ},5$; $0,09$ à 20° ;

2^o Pour un poids variant de $0^{\text{sr}},47$ à $0,17$, il faudra ajouter, pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90° centésimaux :

$0^{\text{sr}},050$ à 15° ; $0,060$ à $17^{\circ},5$; $0,070$ à 20° ;

3^o Pour un poids inférieur à $0^{\text{sr}},05$, il faudra ajouter, pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90° centésimaux :

$0^{\text{sr}},031$ à 15° ; $0,04$ à $17^{\circ},5$; $0,045$ à 20° .

Dosage de l'insaponifiable. — Deux cas peuvent se présenter ; il s'agit de produits alimentaires et on se propose : 1° de rechercher s'il n'y a pas eu addition d'hydrocarbures sous forme d'huiles minérales ; 2° de séparer les matières insaponifiables qui existent normalement dans les matières grasses, pour les doser et en examiner la nature.

J'ai montré que, dans le premier cas, l'opération peut être réalisée facilement de la façon suivante :

Dans un flacon d'environ 150 centimètres cubes, on place 5 grammes de la matière en essai et 70 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone. La dissolution achevée, on y laisse couler goutte à goutte de l'acide sulfurique à 66° B., en ayant soin de refroidir si la température tendait à dépasser 30°. Dès qu'on a de la sorte employé environ 5 centimètres cubes, on verse d'un seul coup environ 15 centimètres cubes du même acide sulfurique, on bouche le vase, on agite vigoureusement et on abandonne jusqu'au lendemain. On décante alors le liquide clair, on l'agite avec une pincée de noir animal, on jette sur un filtre, on en prend un volume mesuré de 30 ou 40 centimètres cubes qu'on place dans une capsule

tarée, on élimine le solvant en chauffant doucement, on termine la dessiccation au bain-marie, et l'on pèse. Du poids du résidu laissé par le volume du tétrachlorure en essai, on déduit celui qu'auraient laissé les 70 centimètres cubes de tétrachlorure. Ce nombre, multiplié par 20, ne donne jamais 2 pour les huiles grasses pures, à l'exception des huiles de spermacéti et de baleine à gros nez. Il représente avec exactitude le quantum de matière insaponifiable contenu dans l'essai, abstraction faite de la perte que subissent les huiles minérales quand on les traite par l'acide sulfurique concentré, perte qu'on peut évaluer en moyenne comme variant de 5 à 10 %.

Dans le second cas, on chauffe au réfrigérant ascendant, pendant une demi-heure, 50 grammes de corps gras et 150 centimètres cubes de solution alcoolique de potasse environ binormale. On verse dans une capsule de porcelaine et on rince la fiole à l'alcool, on évapore à siccité en agitant fréquemment, on réduit en poudre le résidu au moyen d'une spatule de platine et d'un petit pilon, on l'épuise ensuite par 50 à 100 centimètres cubes d'éther sulfurique, dans un appareil de Soxhlet. Au bout de deux heures, l'opération est généralement terminée ; on dis-

telle l'éther, on saponifie à nouveau le résidu par 10 centimètres cubes de lessive alcoolique de potasse, on neutralise par l'acide chlorhydrique étendu, on évapore à sec en présence de sable bien purifié et calciné et on épuise dans un appareil de Soxhlet par l'éther sulfurique. On distille l'éther et on pèse le résidu. Pour le purifier, on le dissout dans le moins possible d'alcool absolu bouillant, on laisse refroidir, on décante le liquide, on redissout à nouveau dans l'alcool absolu bouillant et on laisse refroidir. Après dessiccation, la matière peut être étudiée en vue de déceler la cholestérine ou la phytostérine par les points de fusion (voir p. 139).

S'il s'agit d'huiles industrielles, il faut alors rechercher les huiles de résine. Dans ce but, on en dépose, sur une soucoupe de porcelaine, deux ou trois gouttes et on y ajoute une ou deux gouttes de tétrachlorure d'étain anhydre. Par agitation, il se produit, en présence des huiles de résine, une coloration brune qui passe au violet surtout avec le temps.

Elles dévient habituellement la lumière polarisée avec énergie, tantôt à droite et tantôt à gauche, selon leur origine, mais le plus souvent la déviation est dextrogyre.

Les huiles de résine se comportant en grande

partie (presque en totalité) comme des substances insaponifiables peuvent être séparées et dosées comme il a été dit précédemment, mais le procédé à l'acide sulfurique ne réussit pas dans ce cas.

Essai de Maumené. — Cet essai est basé sur l'appréciation de l'accroissement de température qui résulte de l'action d'une masse déterminée d'acide sulfurique à 66° B. sur une quantité d'huile fixe.

Il y a eu de nombreuses variantes proposées pour l'application. Voici l'une d'elles : on laisse séjourner dans une même pièce, pendant au moins une heure, le flacon d'acide sulfurique à 66°, de l'eau distillée et l'huile à essayer.

Dans un verre à pied de 150 centimètres cubes, on pèse 50 grammes d'huile en essai dont on note la température, on mesure 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° B. et, l'orifice inférieur de la pipette étant à un centimètre au-dessus du niveau de l'huile dans le verre, on laisse couler l'acide, puis, au moyen du thermomètre employé comme agitateur, on remue vivement la masse pendant environ une minute et on continue à agiter en observant rapidement de temps à autre la colonne de mercure, de façon à saisir le point terminus de l'ascension que l'on note. La différence entre cette température finale

et la température initiale donne un nombre N.

Dans un autre verre à pied, on place 50 grammes d'eau distillée à la même température initiale que l'huile, on y ajoute de la même façon 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et on note la température finale. La différence entre les températures finale et initiale donne un nombre P.

L'indice de saponification sulfurique relatif est donné par la formule :

$$100 \frac{N}{P}.$$

Avec les huiles siccatives comme le lin, ce procédé ne peut être employé tel quel parce que la masse mousse et déborde. Dans ce cas, on mélange une partie de cette huile avec deux parties d'huile minérale lourde dont on a préalablement évalué l'échauffement sulfurique relatif A, on fait l'essai comme s'il s'agissait d'une huile pure et on détermine l'indice de saponification sulfurique relatif qui se trouve être B.

On a évidemment :

$$3 B = 2 A + x$$

d'où $x =$ saponification sulfurique relative de l'huile en essai $= 3 B - 2 A$.

Les indications sont un peu variables avec la

nature de l'acide mis en œuvre; de plus, les huiles qui renferment des acides gras libres donnent, dans cet essai, des résultats anormaux, phénomène qui ne se produit pas quand on détermine l'indice d'iode.

Tableau n° 22. — Échauffement sulfurique relatif des huiles végétales (1)

Huiles	Degrés
Lin	336
Noix	275
Œillette	222
Faine	163
Navette	155
Sésame	150
Coton	144
Cameline	141
Colza	133
Amande douce	130
Arachide	127
Ricin	111
Moutarde	108
Olive	91
Noisette	86

Procédé Livache. — Ce procédé est surtout utile quand il s'agit d'examiner les huiles sicca-

(1) D'après la brochure de MM. Müntz, Durand, Millau.

tives mises en œuvre dans l'industrie, en particulier celles qui servent dans la préparation des vernis. Il est fondé sur l'évaluation de l'accroissement de poids qui résulte de l'action de l'air sur les huiles, par suite de phénomènes d'oxydation qu'on favorise en divisant la matière et en la mettant en présence de plomb.

Celui-ci est préparé en plongeant dans une solution d'azotate de plomb à 10 % additionnée de 4 à 5 gouttes d'acide azotique, des lames de zinc sur lesquelles le plomb se précipite. Ce précipité est agité pendant quelques instants avec de l'eau distillée, qu'on décante et qu'on remplace par de nouvelle eau. On recommence trois ou quatre fois cette opération, on jette le précipité sur un entonnoir fermé simplement par un tampon de laine de verre et on le lave rapidement d'abord à l'alcool, puis à l'éther; enfin on l'abandonne sous une cloche avec un cristalliseur renfermant de l'acide sulfurique pour le dessécher complètement. Au bout de deux ou trois jours, l'opération est terminée. On l'expose ensuite à l'air en couche mince pendant une demi-heure, on en pèse une portion dont on prend à nouveau le poids une demi-heure après. Celui-ci n'a pas dû varier si le plomb est bien préparé.

Pour l'essai, on prend un verre de montre, un peu large et taré, dans lequel on étale 1 gramme de ce plomb divisé et, au moyen d'une pipette effilée, on y laisse tomber goutte à goutte l'huile, en espaçant les gouttes de façon que du plomb sec reste entre chacune d'elles. Le plomb buvant lentement l'huile, on obtient, en définitive, sur chaque fragment de plomb, une couche d'huile, infiniment mince. Il faut éviter de noyer le métal par un excès d'huile.

Une nouvelle pesée indique la quantité d'huile employée. On place le verre de montre dans une pièce bien éclairée, chauffée à température moyenne et l'on pèse après dix-huit heures, puis de jour en jour et on note l'augmentation de poids maxima. On la rapporte par le calcul à 100 grammes d'huile. La marche de l'oxydation donne aux industriels des résultats très utiles au point de vue de l'appréciation de l'huile en essai (voir tableau n° 23, p. 118).

M. W. Bishop a modifié ce procédé ; il divise l'huile sur de la silice précipitée, après y avoir dissous du résinate de manganèse. Cette pratique active la fixation d'oxygène (1).

(1) *Moniteur Scientifique Quesneville*, 1896, p. 259.

Tableau n° 23. — Augmentations de poids de
100 grammes d'huile après 4 jours
(Procédé Livache)

Huiles végétales		Huiles animales	
	p. ‰		p. ‰
Lin . . .	14 à 17	Baleine du Nord . .	8,2
Noix . . .	7,5 7,9	Japon . .	7,2
Œillette . .	6,8	Foie de morue . .	6,5
Coton . .	5 6	Sardine . .	4,1
Faine . . .	4 5	Saumon . .	3,2
Non siccatives . .	1 3	Spermacéti. .	1,6
		Pieds . .	1

REACTIFS COLORES

RÉACTIFS DE GROUPES ET RÉACTIFS INDIVIDUELS

Réactifs de groupes. — Les réactifs de groupes, qui faisaient autrefois la base de la chimie analytique des matières grasses, ne méritent pas toute la confiance qu'on a coutume de leur accorder.

Le bisulfure de calcium, préconisé par *Chateau* pour diviser les huiles en deux grands groupes suivant qu'elles décolorent ce réactif ou qu'elles donnent avec lui des savons jaunes, n'a aucune valeur ; toute huile possédant des acides libres (même de l'acide oléique) agit sur le polysulfure pour le décomposer et le décolorer, de sorte que le phénomène observé atteste une acidité, mais rien de plus.

Le chlore gazeux, qui avait été indiqué par *Fauré* pour distinguer, par la coloration noire qu'elles prennent sous son influence, les huiles

animales des huiles végétales, — à l'exception des huiles de pieds d'animaux terrestres, — ne peut pas non plus être accepté avec confiance. On a, en effet, observé que, non seulement un grand nombre d'huiles végétales siccatives ou demi-siccatives prenaient, sous l'action du chlore, des colorations brunes plus ou moins foncées, mais encore que certaines huiles animales telles que l'huile de foie de morue, l'huile de phoque, etc., changent si peu de couleur qu'on serait tenté de les classer parmi les huiles végétales.

L'acide phosphorique sirupeux, employé par *Crace Calvert* pour caractériser les huiles d'animaux marins, est encore moins sûr que les précédents ; d'une part, en opérant à froid il n'est pas toujours possible d'obtenir la coloration rouge qui doit caractériser les huiles d'animaux marins ; et, d'autre part, par l'action de la chaleur, on obtient des colorations brunes, aussi bien avec un grand nombre d'huiles végétales qu'avec les huiles d'animaux terrestres et les huiles d'animaux marins.

Une solution aqueuse d'acide phosphomolybdique, agitée avec 2 fois son volume d'une solution chloroformique d'huile végétale à 20 %, communique à la couche aqueuse une coloration verte qui passe au bleu par addition d'ammo-

niaque, tandis qu'en l'absence d'huile végétale, la coloration est jaune et disparaît par l'addition d'ammoniaque. Cette réaction a été proposée par *Welmans* pour discerner les huiles végétales d'avec les huiles animales, à l'exception de l'huile de foie de morue ; mais on n'a pas tardé à s'apercevoir que, d'une part, les huiles végétales raffinées à l'acide étaient sans action sur le réactif, tandis que le suif, premier jus, par exemple, donnait les réactions vertes et bleues. Les expériences postérieures de *Lewtcowitch* établirent d'ailleurs que toutes les huiles de poissons se comportent comme des huiles végétales. Toutefois le réactif ne paraît pas influencer le *lard frais* et son emploi peut être utile pour indiquer la voie à suivre dans l'essai des saindoux.

L'acide sulfurique à 66° B. permet de caractériser les huiles de foies d'animaux marins, quand elles ne sont pas trop rances. Pour les reconnaître on dissout une goutte d'huile dans 2 centimètres cubes de sulfure de carbone et on y ajoute une seule goutte d'acide sulfurique à 66°. Les huiles de foie, lorsqu'elles sont fraîches, donnent, par cet essai, une magnifique coloration bleue ou violet bleu qui passe au pourpre avec des huiles âgées. On a affirmé que certaines

huiles de baleine peuvent également fournir cette réaction.

Les huiles de la famille des crucifères, en particulier celles de colza et de navette, renfermant du soufre au nombre de leurs éléments, on a pensé qu'il était possible, en caractérisant ce corps, de mettre leur présence en évidence dans les mélanges ; à cet effet, on place dans une capsule de porcelaine, 20 grammes de corps gras, 1 à 2 grammes de soude caustique en plaques et 20 à 30 centimètres cubes d'eau ; on porte à l'ébullition modérée et, pendant ce temps, on mélange avec une lame d'argent fin parfaitement nettoyée au préalable. Si le soufre existe, il noircit la spatule. Ce procédé est souvent en défaut pour deux raisons : en premier lieu, certaines huiles, épurées probablement à la soude, ne contiennent plus de proportions sensibles de soufre et sont, par conséquent, sans action sur la lame d'argent. En second lieu, les huiles extraites par le sulfure de carbone, peuvent contenir de petites quantités de soufre, même à l'état de pureté, et se comporter par suite comme si elles renfermaient des huiles de crucifères. Il en est de même des huiles de sésame de Kurrahée.

Le réactif *Massie* est assez fidèle : il consiste

Tableau n° 24. — Essai des huiles par le réactif Massie

Effets du réactif	Huiles végétales	Huiles animales	
I. L'huile est incolore ou blanc verdâtre. L'acide est incolore ou jaune sale.	Amande douce Noisette. Olive. Arachide. Ricin. Abricot. Moutarde blanche.	Pieds de bœuf. Pieds de mouton. Lard.	
II. L'huile est jaune sale, jaune orangé, rouge, rouge brun.	L'acide est incolore . . . Noix. Cameline. Navette. Colza. Lin, Faine.	Spermacéti.	
			L'acide est jaune orangé . . .
			L'acide est d'a- bord vert, puis safran . . . Sésame.
III. L'huile est rougemarron, jaunemarron, brun, brun foncé.	L'acide est: Incolore . . . Rose . . . Vert . . . Rouge clair marron . . . Jaune clair ou jaune orangé. Légèrement ro- sée à jaune rose. Jaune orangé.	Foie de requin Foie de morue. Phoque. Baleine.	
			(Moutarde noire Coton (blanche)
			Chênevis ré- cente. Chênevis an- cienne. Coton (brune).

en acide azotique à 40-42° B. qu'on agite pendant deux minutes dans un verre à pied avec deux fois son volume de l'huile à essayer (5 centimètres cubes d'acide et 10 d'huile), on observe à la fois la coloration de l'huile et celle de l'acide après séparation.

Réactifs individuels non colorés. HUILE D'ARACHIDE : *Procédé Renard*. — Ce procédé consiste à rechercher l'acide arachidique qui caractérise l'huile d'arachide. On le pratique comme il a été dit précédemment (p. 105) : procédé sensible qui permet la recherche et le dosage dans les mélanges.

Procédé Blarez. — Ce procédé sert uniquement à la recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive ; il est fondé sur la propriété que possède l'arachidate de potasse d'être très peu soluble dans l'alcool fort et froid en présence de potasse libre. Dans un tube à essai de 16 à 18 centimètres de longueur, on place 1 centimètre cube de l'huile à essayer, puis 15 centimètres cubes d'une solution à 5 % de potasse pure dans l'alcool à 90°. On chauffe au réfrigérant ascendant à une douce ébullition que l'on maintient pendant 20 minutes. On retire le tube à essais, on le laisse refroidir, on le bouche et on l'abandonne dans un lieu

frais. Si l'essai est pratiqué avec de l'huile d'arachide pure, au bout de quelque temps tout le liquide est pris en masse savonneuse et, au bout de 24 heures, on peut renverser le tube sans que rien ne s'en échappe.

Avec les huiles d'olive pures, même au bout de 48 heures, la masse reste parfaitement limpide et on ne voit aucun flocon cristallin nager en son sein ou se fixer sur les parois. Avec les mélanges d'huile d'olive et d'huile d'arachide, il y a toujours un dépôt floconneux, au milieu duquel on distingue à la loupe des cristaux très nets d'arachidate de potasse. Ce procédé, exécuté comparativement sur des mélanges à richesse connue en huile d'arachide, peut servir à en doser très approximativement la quantité; mais, en présence d'huile de coton, sa valeur n'est plus la même.

Réactifs individuels colorés. HUILE DE COTON : Procédé Becchi. — On chauffe au bain-marie vers 90°, autant que possible à l'abri de la lumière, 5 centimètres cubes d'huile avec 25 centimètres cubes d'alcool absolu et 5 centimètres cubes d'une solution à 1 % d'azotate d'argent dans l'alcool absolu. Au bout de 20 minutes, on examine l'essai. S'il est devenu noir, cela indique la présence de l'huile de coton.

Ce réactif a rendu de grands services pour la recherche des fraudes, mais il fournit des résultats incertains : 1° parce qu'on trouve aujourd'hui dans le commerce nombre d'huiles de coton qui, essayées par l'azotate d'argent, soit en opérant sur l'huile elle-même, soit en opérant sur les acides gras hydratés qu'on en retire, se montrent inactives ; 2° parce que les huiles de crucifères agissent comme l'huile de coton sur les sels d'argent (S. Carter). MM. *Ruggeri* et *Tortelli* prétendent l'avoir rendu plus sensible et plus sûr en l'appliquant, non aux matières grasses elles-mêmes, mais aux acides liquides qu'on en peut extraire (1). A cet effet, 4 centimètres cubes des acides non saturés (voir p. 96) sont placés dans un tube à essais de 2^{cc},5 de diamètre, avec 10 centimètres cubes d'alcool éthylique pur et 1 centimètre cube d'une solution aqueuse d'azotate d'argent à 5 %, puis chauffés au bain-marie à 70-80° pendant 10 minutes. Si l'huile de coton existe, il se produit une réduction d'argent métallique. Dans le cas contraire le liquide reste inaltéré.

Procédé Halphen. — On introduit, dans un tube à essais, 1 à 2 centimètres cubes de corps

(1) *Moniteur Scientifique Quesneville*, 1898, p. 335.

gras, puis un égal volume d'alcool amylique, et 1 à 2 centimètres cubes de sulfure de carbone dans lequel on a préalablement fait dissoudre 1 % de soufre en canon, pulvérisé. On immerge le tube aux deux tiers dans un bain-marie bouillant et on l'y abandonne au moins une heure, en l'examinant tous les quarts d'heure. L'huile de coton en nature ou mélangée donne seule lieu à une coloration rouge d'autant plus rapide et plus foncée que l'huile de coton est en plus grande proportion dans le mélange. Quand on opère avec des produits naturellement très colorés, il faut les décolorer préalablement par battage avec du noir animal et filtration. Réaction sensible et fidèle, mais en défaut avec les huiles ayant été chauffées au-dessus de 220°.

HUILE DE SÉSAME. *Procédé Baudouin, modifié par Villavecchia et Fabris.* — Dans un tube à essais, on place 0^{cc},1 d'une solution à 2 % de furfurol dans l'alcool à 90-95°, on verse dessus 10 centimètres cubes d'huile et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20-21° B. (densité, 1,19). On secoue pendant une demi-minute, on laisse reposer et on observe quand la séparation est faite. Dans le cas où le mélange renferme de l'huile de sésame, la solution acide sous-jacente est colorée en cramoisi.

Comme quelques huiles d'olive pures donnent facilement une légère coloration rouge, quand cette coloration est faible, ou quand les huiles en expérience sont d'origine portugaise, il est bon de pratiquer l'essai suivant, dû à M. *Toches*. On place, dans un tube à essais, des volumes égaux de l'huile à essayer et d'une solution à 7 % d'acide pyrogallique dans l'acide chlorhydrique et on agite vivement. Après séparation, on soutire la couche acide inférieure et on la fait bouillir pendant cinq minutes ; la production d'une couleur pourpre, bleue par réflexion, indique la présence de l'huile de sésame.

Procédé Cailletet. — Il est l'une des nombreuses modifications proposées pour transformer l'oléine liquide en son isomère l'élaïdine, qui est solide. Sous son influence, toutes les huiles riches en oléine, comme l'huile d'olive et les huiles de pieds d'animaux terrestres, se solidifient d'autant plus rapidement qu'elles sont plus riches en oléine. Les autres prennent l'état pâteux ou conservent l'état liquide. On applique surtout ce procédé pour rechercher l'adultération des huiles d'olive. On le pratique de la façon suivante :

Dans un tube à essais de 10 centimètres de long et 2^{cm},5 de diamètre, on introduit

20 grammes de matière grasse, auxquels on ajoute, au moyen d'un flacon compte-gouttes, 6 gouttes d'acide sulfurique pur à 66° B., on agite pendant une minute en secouant vivement, on verse ensuite 9 gouttes d'acide azotique à 40° B., on agite encore pendant une minute, puis on plonge le tube dans un bain-marie *bouillant* et on l'y laisse exactement pendant 5 minutes, au bout desquelles on le retire pour le placer dans un bain d'eau froide que l'on maintient entre 8 et 10° par additions de petits morceaux de glace.

Au bout de deux heures, on observe la consistance de la masse. Avec les huiles riches en oléine, comme l'huile d'olive, on obtient un gâteau solide ; avec d'autres huiles moins riches, la masse est grumeleuse, enfin les huiles siccatives restent liquides.

RELATIONS ENTRE LES CONSTANTES DES CORPS GRAS

Allen a montré, le premier, que les huiles de même provenance avaient des densités voisines et il les a classées en cinq groupes, comprenant à la fois les huiles végétales et les huiles d'animaux marins et terrestres.

En cherchant à obtenir de semblables classifications, soit au moyen des autres données physiques, soit en m'appuyant sur les déterminations chimiques, j'ai remarqué que, comme on devait s'y attendre, les principales constantes des corps gras sont liées à la densité. Ainsi les huiles absorberont, en général, d'autant plus d'iode et réfracteront d'autant plus la lumière, que leur densité sera plus considérable. On constate toutefois des exceptions, d'une part, pour les huiles de ricin et de croton qui renferment des acides alcools et, d'autre part, pour les huiles de colza, de navette et de mou-

tarde. Celles-ci ayant des compositions particulières, se singularisent dans la plupart des essais. Les mêmes variations proportionnelles s'observent, soit avec le nombre de Livache, soit avec le nombre de Maumené, puisque, comme l'absorption d'iode, ces indices sont surtout influencés par la quantité de liaisons multiples existant dans la matière en essai.

Il en résulte que, en examinant comparative-ment la densité et l'indice de réfraction, on pourra aisément discerner le colza et la navette des autres produits ayant, soit même densité, soit même indice de réfraction, mais que, en dehors de ces cas, les déterminations successives de la densité, de l'indice d'iode, des nombres de Maumené et de Livache, aussi bien que la déviation à l'oléoréfractomètre, fourniront des résultats de même ordre qui se contrôleront mutuellement, mais qui n'apporteront aucun élément nouveau pour décider du degré de pureté de la matière essayée.

Si donc il s'agit d'un essai rapide, pour savoir à quel groupe se rattache une huile donnée, il sera indiqué d'en prendre la densité ; si, au contraire, on doit en déterminer le degré de pureté, c'est à l'indice d'iode qu'il faudra avoir recours, parce que ce procédé chimique permet d'ob-

tenir plus de précision que l'essai physique.

L'essai de Maumené constitue, au point de vue de la rapidité et de la précision, une sorte d'intermédiaire entre la densité et l'indice d'iode et, dans quelques cas particuliers, il peut rendre service.

Si toutes les matières grasses étaient composées des mêmes glycérides, elles exigeraient, pour leur saponification, la même quantité d'alcali, mais il n'en est pas ainsi. Lorsque le corps gras renferme beaucoup d'acides à poids moléculaires peu élevés, ceux-ci exigent plus d'alcali ; c'est ce que l'on constate pour le beurre de coco et le beurre de vache. Si, au contraire, la substance renferme des acides hydroxylés à poids moléculaire élevé, ou si elle contient, à côté des glycérides, des alcools ou des hydrocarbures qui sont sans action saturante sur l'alcali, le chiffre de saponification est diminué ; c'est le cas pour certains produits tels que les huiles de ricin et de suint.

Mais comme, d'une part, les acides stéarique, palmitique, oléique, linoléique et linoléique ont des poids moléculaires voisins et que, d'autre part, ils entrent pour la plus grande partie dans la composition des huiles végétales et des graisses animales, un certain nombre de celles-

ci exigent très sensiblement des quantités fixes de potasse pour leur saponification.

Aussi le lard, le suif et la graisse de cheval, les huiles de lard, d'olive, de graines du Niger, de coton, de graines de lin et de phoque fixent, par saponification, la même quantité de 189 à 196 millièmes de potasse.

Au contraire, certains produits comme l'huile de coco et le beurre, qui sont riches en glycérides d'acides peu riches en carbone, exigent plus de potasse que les précédents pour leur saponification et les quantités d'alcali employées à cet effet varient de 220 à 275.

La même raison fait que les huiles de crucifères, chez lesquelles on rencontre, au contraire, des acides à poids moléculaires élevés, absorbent moins de potasse, et qu'une proportion de 175 à 179 millièmes de cet alcali suffit à saturer les acides qui existaient à l'état de glycérides.

Enfin certains produits renferment les acides gras étherifiés sous une forme autre qu'à l'état de glycérides. Lorsque le ou les alcools qui y sont combinés sont à poids moléculaires élevés, le pourcentage en acide diminue et, avec lui, la quantité de potasse nécessaire pour la saponification. Tel est le cas pour l'huile de spermacéti.

L'évaluation quantitative des acides volatils permet de faire une distinction entre les différents acides, à faible teneur en carbone, qui entrent dans la composition des corps gras à indice de saponification élevé. Par son application, on caractérisera facilement le beurre de vache et les huiles de coco et de palme.

L'appréciation du nombre de liaisons multiples est à lui seul insuffisant :

Deux molécules d'acide oléique présentant chacune une double liaison, absorbent quatre atomes d'iode, c'est-à-dire juste autant qu'une seule molécule d'acide linoléique, qui possède à elle seule deux doubles liaisons. On doit donc compléter cette notion en exprimant l'absorption d'halogène, non pas seulement pour 100 de l'ensemble du corps gras, mais pour 100 de la totalité des acides incomplets qu'il renferme : c'est ce qui justifie la séparation des acides liquides et solides, dont on apprécie les proportions respectives en utilisant les données précédemment acquises.

En opérant de la sorte, on voit que les corps gras diffèrent non seulement par les proportions d'acides incomplets qu'ils renferment, mais encore par la nature de ceux-ci. Toutefois une connaissance plus complète de ces acides s'im-

poserait, car le raisonnement que nous venons de faire à propos de l'acide oléique et de l'acide linoléique est à nouveau applicable, si l'on considère, d'une part, l'acide linoléique qui possède deux doubles liaisons et l'acide linoléique qui en a trois.

Il est clair que, dans un mélange d'acides oléique, linoléique et linoléique, on pourra à volonté remplacer deux d'acide oléique par un d'acide linoléique, et quatre d'acide linoléique par trois d'acide linoléique, sans que l'expérimentateur en soit averti par la seule détermination de l'absorption des halogènes.

Or, nous ne possédons à l'heure actuelle aucun moyen précis d'évaluer séparément les acides linoléique et linoléique, ce qui constitue une lacune très regrettable.

Il nous reste à montrer dans quelles limites la nature et la proportion des composants des corps gras agissent sur leurs propriétés physiques, et à chercher dans quelle mesure celles-ci peuvent être utilisées pour compléter utilement ou confirmer les indications fournies par les essais chimiques.

En ce qui concerne la densité, les huiles se classent suivant leur richesse en liaisons multiples, les plus denses étant les plus riches en

acides de la série non saturée, quelle que soit d'ailleurs leur origine. C'est ainsi que, dans le groupe des huiles dites « siccatives », comme l'huile de lin, et des huiles demi-siccatives, se placent les huiles d'animaux marins ; viennent ensuite les huiles végétales non siccatives et, à côté d'elles, les huiles d'animaux terrestres. Les huiles de ricin et de croton étant de natures spéciales, constituent un groupe séparé.

L'indice de réfraction varie de la même façon ; il faut en excepter les huiles de crucifères qui, contenant des acides gras spéciaux, ont un indice de réfraction plus élevé que celui qui correspond à leur indice d'iode et à leur densité, et quelques huiles d'animaux marins qui ne suivent pas la règle pour les mêmes raisons.

La température à laquelle les huiles se congèlent permet d'intéressantes observations. En effet, tandis que, dans les huiles végétales et animales, à de rares exceptions près, le point de congélation s'abaisse quand le nombre de doubles liaisons croît, avec les huiles d'animaux marins, on obtient des nombres qui ne correspondent pas à leur densité. Cette remarque nous permet d'établir une distinction entre les huiles siccatives et les huiles d'animaux marins.

Le point de fusion des acides gras varie d'une

manière qui nous échappe, parce qu'étant subordonné à la nature et aux proportions des différents constituants, nous manquons actuellement des éléments capables de nous renseigner à cet égard.

Quant à la température critique de dissolution dans l'alcool, elle paraît diminuer au fur et à mesure que les doubles liaisons augmentent, mais les déterminations faites actuellement sont trop peu nombreuses pour permettre de porter un jugement définitif.

L'absorption d'oxygène est d'autant plus grande pour les huiles végétales que celles-ci sont plus denses.

Il n'en est pas de même pour les huiles d'animaux marins, où l'on constate une absorption très forte pour l'huile de baleine et plus faible pour l'huile de sardine.

Enfin, la présence de groupes hydroxylés dans les différents acides gras augmente la densité et l'indice de réfraction et paraît abaisser le point de congélation. En même temps, la solubilité dans l'alcool croît et l'insolubilité dans l'éther de pétrole apparaît.

Quant aux graisses, on peut dire que leur densité augmente avec leurs proportions de glycérides inférieurs.

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE HUILE SUPPOSÉE PURE

D'après leurs densités, les huiles peuvent se diviser en quatre classes (voir le tableau n° 25, p. 140 et 141).

La seconde seule renferme des huiles végétales, des huiles d'animaux terrestres et des huiles d'animaux marins dont les densités décroissent régulièrement.

La troisième classe ne contient que des huiles végétales et d'animaux marins, tandis que la première et la dernière sont uniquement occupées, l'une par des huiles d'animaux marins, l'autre par des huiles végétales.

Habituellement, l'aspect, la couleur et l'odeur font facilement discerner les huiles végétales des huiles animales, qu'elles proviennent d'animaux terrestres ou marins, sans distinction. Si l'on conservait quelque doute à cet égard, il suffirait d'en extraire par l'éther la portion insa-

ponifiable (p. 110) et, après l'avoir purifiée comme nous l'avons indiqué, d'en prendre le point de fusion. Dans ces conditions, la cholestérine qui caractérise les matières animales présente un point de fusion de 146 à 148°, tandis que la phytostérine que l'on rencontre dans les matières grasses végétales fond entre 137 et 138°. Si l'échantillon examiné renferme à la fois des huiles végétales et animales, l'insaponifiable, formé d'un mélange de cholestérine et de phytostérine, aura un point de fusion intermédiaire (1).

Cas d'une huile de densité comprise entre 0.912 et 0.920 (tableau n° 26, p. 142). — Dans la première série des huiles végétales, l'huile d'arachide sera recherchée et caractérisée par le procédé Blarez (formation d'arachidate de potasse insoluble, p. 124). Les acides gras des huiles d'amande douce et d'abricot seront fluides à 18°, ceux de l'olive et de la noisette seront concrets à cette température. On distinguera l'amande de l'abricot par l'essai Massie (p. 123). La détermination du point de congélation (p. 44) indiquera si l'on est en présence d'huile d'olive ou d'huile de noisette.

(1) Le beurre de vache, même à l'état de pureté, renferme un mélange de cholestérine et de phytostérine.

Tableau n° 25. — Analyse qualitative des huiles supposées pures

Huiles végétales	Huiles d'animaux		
	Terrestres	Marins	
	I. <i>Huiles de densité inférieure à 0,912.</i>		
Aucune	Aucune	Spermacéti.	. . 0,876-0,882
	II. <i>Huiles de densité comprise entre 0,912 et 0,920</i>		
Faine	0,920	Baleine	0,920 0,930
Abricot.	0,9185		
Amande douce	0,917-0,920	Cheval	0,917 à 0,9185
Noisette.	0,917	Pieds de mouton	0,9162 à 0,9187
Arachide	0,916 0,920	Lard.	0,915
Olive.	0,915 0,916	Pieds de bœuf	0,914-0,916
Moutarde	0,914-0,920		
Navette.	0,914-0,917		
Colza.	0,914-0,917	Foie de requin	0,912-0,917

III. Huiles de densité comprise entre 0,920 et 0,937

Lin	0,930-0,935			
Cameline	0,926		Poisson.	0,929-0,932
Chanvre	0,925-0,931		Sardine.	0,925-0,933
Noix	0,925-0,926		Phoque.	0,924-0,929
Éillette	0,924-0,927		Foie de morue	0,923-0,930
Tournesol	0,924-0,926	Aucune		
Mais	0,9216			
Coton	0,921-0,926			
Sésame	0,921-0,924		Baleine	0,920-0,930
Faine	0,918-0,923			

IV. Huiles de densité supérieure à 0,937

Ricin	0,960-0,964	Aucune		Aucune.
Croton	0,944-0,955			

Tableau n° 26. — Cas d'une huile de densité
0,912 à 0,920

Huiles végétales	Huiles d'animaux	
	Terrestres	Marins
I. Huiles ayant une déviation à l'oléoréfractomètre inférieure à + 10°.		
Olive	Pieds de mouton	
Arachide	Cheval	
Amande douce	Pieds de bouf	Aucune
Noisette	Lard	
Abricot		
II. Huiles ayant une déviation à l'oléoréfractomètre supérieure à + 10°.		
Densité supérieure à 0,919		
Faine	Aucune	Baleine Foie de requin
Densité inférieure à 0,919		
Navette		
Colza	Aucune	Aucune
Montarde		

Pour les huiles d'animaux terrestres, l'indice d'iode (p. 85) fera reconnaître l'huile de cheval, tandis que le point de fusion des acides gras aidera à reconnaître l'huile de lard à odeur caractéristique. La distinction entre l'huile de

pieds de bœuf et l'huile de pieds de mouton est beaucoup plus délicate.

Dans la seconde série, on distinguera les huiles de moutarde, de colza et de navette, l'une de l'autre, par la détermination du pouvoir rotatoire au saccharimètre (p. 33), et l'action du réactif Massie (p. 123). Ces trois huiles possèdent un indice de saponification très peu élevé, ce qui permet de les distinguer d'avec toutes les autres huiles végétales, à l'exception des huiles de ricin et de croton.

Les huiles de foie de requin et de baleine ne pourront être confondues avec les huiles d'animaux terrestres, parce que leur indice d'iode (p. 85) est bien plus élevé. D'autre part, l'huile de foie de requin se distingue aisément de l'huile de baleine, d'abord parce qu'elle donne avec une grande netteté la réaction bleue par l'acide sulfurique (p. 121), ensuite parce que l'huile de requin présente pour une densité relativement faible (p. 33), une déviation relativement grande à l'oléoréfractomètre (p. 43). De plus, la valeur peu élevée de son indice de saponification (p. 67) peut être utilement employée pour la caractériser.

Cas d'une huile ayant une densité comprise entre 0,920 et 0,937. — La présence de phytos-

térine (p. 129) permet de faire le départ entre les huiles siccatives et les huiles animales de même densité. La réaction de Villavecchia (p. 127) décèle tout de suite l'huile de sésame; celle d'Halphen (p. 126) fait reconnaître l'huile de coton. Les huiles de cameline et de noix fournissent toutes deux des acides gras fluides au-dessous de 20°. L'huile de chènevis donne une réaction caractéristique par le procédé Massie (p. 123). La densité et l'indice d'iode (p. 33 et 85) établissent une différence entre les huiles de lin, d'œillette, de tournesol, de maïs et de faine.

L'huile de foie de morue donne avec l'acide sulfurique en solution sulfocarbonique, une coloration allant du bleu au pourpre (p. 121). L'indice d'iode (p. 85) permet, d'autre part, de caractériser les huiles de sardine, de phoque et de baleine.

CAUSES QUI AGISSENT SUR LA COMPOSITION DES GRAISSES ET DES HUILES

Avant de conclure sur l'ensemble des résultats analytiques obtenus, l'expert devra chercher à se rendre compte si l'huile soumise à son examen peut être considérée comme normale, c'est-à-dire si elle est ou non rance, si elle est ou non partiellement oxydée, si elle est de première, de seconde ou de troisième pression, si elle provient de telle partie ou de telle autre d'une plante, en particulier, si elle a été extraite de la chair, du fruit ou du noyau de ce même fruit. Il faudra aussi, dans certains cas, chercher à établir son origine, car toutes ces causes sont susceptibles de modifier plus ou moins profondément les constantes physiques et chimiques.

Dans les corps gras alimentaires, l'appréciation du *rancissement* est importante en raison des conséquences qui, suivant les hygiénistes,

en sont le résultat sur l'estomac. On la mesure par la proportion d'acides libres ; celle-ci, exprimée en acide oléique, ne doit pas dépasser 6 % et se tient le plus souvent entre 1 et 2. Quand la proportion d'acides libres augmente dans le mélange, la *densité* et, par suite, la *dévi-
ation optique* varient, mais pas toujours dans le même sens ; en effet, s'il y a simplement production d'acide oléique, la densité du mélange diminue, comme cela arrive pour l'huile d'olive ; lorsqu'au contraire, il y a en même temps des phénomènes de polymérisation et d'oxydation, la variation de la densité est sous leur double dépendance et peut aboutir à un accroissement, comme cela arrive pour les huiles de sésame, d'arachide de poissons, etc.

Ainsi une huile d'œillette avait à l'origine une densité de 0,9249 et une déviation de + 29°,5 à l'oléoréfractomètre ; après vieillissement, sa densité était passée à 0,9366 et sa déviation à l'oléoréfractomètre atteignait + 38°.

Le rancissement accroissant la quantité d'acides libres, abaisse l'indice de Crismer et augmente la solubilité des huiles et graisses dans l'alcool.

La présence d'acides libres a tant d'influence sur l'indice de réfraction qu'il est indispensable,

lorsque les huiles sont acides, de les rendre neutres avant de les soumettre à l'examen de l'oléoréfractomètre, ce que l'on obtient par un traitement à l'alcool, comme il a été dit précédemment.

L'*indice d'iode* est beaucoup moins atteint, parce que les acides mis en liberté absorbent sensiblement la même quantité d'iode que les glycérides dont ils proviennent, mais il varie quand l'huile a absorbé de l'oxygène, ce dont on s'aperçoit parce qu'elle est devenue visqueuse. Gardées en flacons imparfaitement clos, les huiles, même les plus siccatives, conservent à peu près leur indice d'iode primitif avec tendance à la diminution.

L'*indice de saponification* ne varie pratiquement pas. Il nous sera dès lors facile de nous rendre compte si une huile de densité anormale est falsifiée ou altérée.

Si la densité est trop faible, on devra trouver une notable proportion d'acides libres et un indice d'iode sensiblement normal; si, au contraire, la densité est trop élevée, on devra encore consulter l'indice d'iode. Exception faite des huiles de ricin et de croton, toute falsification ayant provoqué l'augmentation d'une densité aura en même temps accru l'indice d'iode. Si la den-

sité anormale résulte de l'ancienneté, l'indice d'iode n'aura pas sensiblement varié ou sera amoindri.

Remarquons en passant qu'on a coutume de juger de la rancidité d'une huile par son degré d'acidité et qu'en opérant ainsi on s'écarte de la vérité, car des huiles peuvent rancir sans que leur acidité s'accroisse sensiblement.

La *densité* des huiles peut aussi varier suivant l'époque de leur préparation ; les huiles de colza et de navette d'hiver sont plus légères que celles d'été.

L'origine n'est pas sans influence : les huiles de lin de la Plata sont moins denses, moins siccatives et absorbent moins d'iode que leurs correspondants indigènes ; l'huile d'olive du Maroc, ne donne pas, dans l'essai à l'*élaïdine*, de masses aussi fermes que les autres huiles du même genre.

Le degré de *raffinage* joue un certain rôle, et peut aussi modifier les propriétés physiques et chimiques. En général, le raffinage diminue la *densité* des huiles dans une proportion qui peut atteindre plusieurs millièmes.

Enfin, dans l'étude des graisses animales, il ne faut pas perdre de vue que la composition de ces substances varie, *pour un même animal*,

d'une espèce à une autre et dans la même espèce avec l'âge, les conditions individuelles, la nature de la nourriture et aussi la position des organes dans lesquels la graisse s'est accumulée. C'est un fait général que la graisse des animaux poussés à l'engraissement est moins consistante et moins riche en acides saturés que celle des autres.

CONSTATATION DE LA PURETE DES CORPS GRAS

Pour vérifier si un corps gras de nature donnée est pur ou ne l'est pas, on en détermine les caractères principaux et, lorsqu'ils existent, les caractères particuliers. L'indice d'iode fournit toujours une très utile indication, que l'on complètera par telle autre donnée qui sera jugée la plus caractéristique. Il suffira, à cet effet, d'examiner les tableaux des différentes constantes pour y découvrir celles qui caractérisent plus particulièrement chaque sorte de corps gras. C'est ainsi, par exemple, que, pour les huiles de crucifères et certaines huiles d'animaux marins, ce sera l'indice de saponification ; pour les huiles de ricin et de croton, ce sera l'indice d'acétyle ; pour le beurre, ce sera à la fois l'indice de saponification et l'indice de Reichert, etc. On arrivera ainsi à reconnaître avec certitude, dans la majorité des cas, l'état de

pureté d'une matière déterminée et l'on pourra même, un mélange de deux substances étant connu, en déterminer approximativement les quantités respectives par une simple proportion.

Pour les corps gras industriels, il arrive fréquemment que l'un des constituants est, soit de l'huile minérale, soit de l'huile de résine, ou même les deux à la fois. On devra donc toujours s'assurer de la présence ou de l'absence de ces huiles (voir p. 110).

Dans le cas où l'analyse aurait été effectuée sur des produits avariés, anciens ou anormaux, il faudrait tenir compte des observations faites au chapitre précédent (p. 145).

APPLICATIONS

I. — HUILE D'OLIVE

Tableau n° 27. — Caractères des huiles d'olive

Pays d'origine	Huiles comestibles (1)	
	Densités à 15°	Indices d'iode
France.	0,915 -0,9173	80 -87
Corse	0,915 -0,918	82 -87,2
Tunisie et Algérie.	0,917 -0,9196	79,3-89,4
Maroc	0,9155-0,9185	80,1-87,8
Bari.	0,9154-0,9176	80,5-87,0
Toscane	0,9151-0,9172	80,7-85,8
Rivière de Gênes	0,915 -0,9171	80,1-86,7
Sicile	0,9152 0,9176	80 -86,8
Espagne	0,9155-0,9176	80 -88
Portugal	0,915 -0,918	80,5-88
Grèce	0,915 -0,9165	80,1-87
Levant.	0,915 -0,918	80,2-87
Turquie	0,9153 -0,9174	80 -86,8

(1) Une grande partie de ces nombres ont été empruntés à la brochure de MM. Müntz, Durand et Millau.

Tableau n° 28. — Variations des constantes des huiles comestibles.

Constantes	Variations extrêmes	Valeurs moyennes
Densité.	0,915 à 0,9196	Huiles françaises : 0,9155 à 0,917 Huiles italiennes et tunisiennes: 0,917 à 0,918 + 1 à + 2 0 à + 4
Oléoréfractomètre. .		
Point de congélation.		
Point de fusion des acides gras . . .	23° à 38°,2	
Point de solidification des acides gras . .	20,2 à 29,8	
Solubilité dans l'alcool absolu . . .	36 à 50	40
Indice de saponification	190 à 196	195 à 196
Indice de Reichert .		0,3
Indice de Hehner . .	94 à 96	
Indice d'iode. . . .	79,3 à 89,5	82 à 86
Indice d'iode des acides non saturés. .	97 à 101,5	
Acides non saturés, pour cent	75 à 89,6	
Indice d'acétyle. . .		4,7

Tableau n° 29. — Densités des huiles industrielles

Provenances	Densités
France	0,913 à 0,9176
Corse	0,914 0,918
Tunisie et Algérie	0,914 0,9196
Maroc	0,9141 0,919
Bari	0,9135 0,9176
Toscane	0,914 0,917
Riviere de Gênes	0,914 0,917
Sicile	0,9138 0,9178
Espagne	0,914 0,918
Portugal	0,914 0,918
Grèce	0,914 0,9174
Levant	0,913 0,918
Turquie	0,915 0,9175

Tableau n° 30. — Variations des constantes des huiles de noyaux d'olive (1)

Constantes	Huiles faites avec des produits avariés	Huiles faites avec des noyaux frais
Densité	0,9277	0,9186 à 0,9193
Indice d'iode	71,57	86,90 87,78
Indice de saponification	190,5	181,2 183,8 (?)
Acides libres	71,11	1 2 (2)
Acides volatils		1,6 4,7

(1) Otto KLEIN. — *Monit. scient.*, 1899, p. 529.

(2) 30,4 pour une huile extraite à l'éther.

Les huiles faites avec des noyaux avariés se distinguent de l'huile d'olive normale, non seulement par les données ci-dessus, mais encore par leur forte solubilité dans l'alcool et l'acide acétique glacial, solubilité due à la grande quantité d'acides gras libres qu'elles renferment.

Recherche des huiles étrangères. — On recherche d'abord l'huile de coton par le procédé Halphen (p. 126); l'huile de sésame par le procédé Villavecchia et Fabris (p. 127); l'huile d'arachide par le procédé Blarez (p. 124).

En l'absence de ces huiles, on applique le procédé Massie (p. 123). Si l'huile se colore en rouge ou en brun rouge on pourra avoir dans le mélange :

des huiles de crucifères . . .	}	moutarde
		colza
		navette
des huiles siccatives . . .	}	œillette
		cameline
		noix
		lin.

Les premières augmenteront l'indice d'iode et tendront à affaiblir l'indice de saponification. La déviation à l'oléoréfractomètre sera accrue. On essaiera aussi la recherche du soufre. Si ces

caractères sont reconnus, on conclura à la présence d'une huile de crucifères.

Les huiles siccatives augmentent la densité, la déviation à l'oléoréfractomètre et l'indice d'iode ; elles abaissent en même temps le point de congélation et retardent la solidification dans l'essai à l'élaïdine (p. 128) ; 10 % de ces huiles suffisent pour empêcher la solidification. Rappelons à ce sujet que certaines huiles d'olive du Maroc et de Tunisie peuvent, même lorsqu'elles sont pures, ne pas être solidifiées dans l'essai Cailletet.

Il en est de même des huiles qui ont été longtemps exposées à la lumière.

Si les huiles essayées sont riches en acides gras libres, l'essai à l'élaïdine pourra fournir une masse solide, même avec des huiles fraudées, parce que l'acide élaïdique qui prend naissance, a un point de fusion beaucoup plus élevé que celui de l'élaïdine qui est son triglycéride. Toutefois la masse provenant de l'essai Cailletet varie du jaune beurre frais au jaune foncé quand les huiles d'olive sont pures ; elle est brune ou brun rouge quand il y a en même temps des huiles de graines. L'essai Cailletet ne pourra pas cependant servir à lui seul pour conclure ; il faudra en même temps que l'on ait constaté un

accroissement de la densité, de l'indice d'iode et de la déviation optique.

Dans le cas où la présence de l'huile d'arachide aurait été constatée, on pourrait en apprécier la proportion en y dosant l'acide arachidique, mais on n'oubliera pas que certaines huiles d'olive pures renferment de petites quantités de ce produit, jusqu'à 0,07 $\%$. Si on admet qu'en moyenne l'huile d'arachide pure renferme 4^{gr},8 d'acides insolubles dans l'alcool à 70°, la proportion trouvée dans les huiles d'olive pures ne correspond pas à une addition de 2 $\%$ d'huile d'arachide; or il est évident qu'il n'y a pas grand intérêt à faire une falsification de ce genre et qu'aucun chimiste ne voudrait conclure à moins de 5 $\%$.

II. — BEURRE

Composition. — La composition du beurre varie suivant la race des vaches qui ont fourni le lait, leur alimentation, l'époque de la saison et le mode de préparation, sans que l'on soit exactement d'accord sur le degré d'importance de chacune de ces causes. Toutefois les beurres à compositions nettement anormales sont aussi des produits de dégustation moins agréable, que les personnes du métier reconnaissent aisément.

Lorsque la proportion de matière grasse étrangère atteint 20 à 25 %, les conclusions peuvent être fermes. Au-dessous de cette limite, il faut apporter plus de circonspection, non pas pour conclure qu'on se trouve en présence d'un beurre de composition anormale, mais pour affirmer la falsification.

De semblables beurres, de qualité inférieure, il est vrai, peuvent être obtenus avec les laits de vaches insuffisamment nourries. Il sera toujours bon, lorsque l'analyse accusera une faible addition de matière grasse étrangère, de comparer la composition de l'échantillon avec celle de beurres du même pays, de la même région et de la même époque. On admet généralement, pour le beurre pur, les constantes suivantes :

Tableau n° 31. — Constantes admises pour le beurre pur.

Constantes	Minimum	Moyenne
Déviations à l'oléoréfractomètre (maximum — 34).	— 25	— 30
Indice de Crismer — alcool absolu (maximum 62)		54,0
Indice de Kœttstorfer	219	222
Acides solubles, en acide butyrique, (Planchon)	3,80	4,0
Indice de Hehner (maximum 91).		87,5
Indice de Reichert-Meißl-Wollny	25	28
Indice d'iode	26,0	35

Le travail de MM. Coudon et Rousseaux, relaté plus loin (p. 164) aura probablement pour résultat une augmentation des minima admis pour les indices de Kœttstorfer et de Reichert.

Préparation de l'échantillon. — Les essais suivants devant porter sur la matière grasse privée d'eau et de caséine, on commence par préparer celle-ci : à cet effet, on place dans un verre à pied environ 50 grammes de beurre (pris dans la portion non moisie, s'il s'agit d'un vieil échantillon) que l'on porte dans une étuve chauffée entre 50 et 60°. La masse fond et se sépare en trois couches : une couche huileuse supérieure formée de matière grasse et qui est habituellement limpide avec le beurre pur et trouble en présence de margarine, une couche blanche opaque intermédiaire, formée de caséine, et une partie aqueuse inférieure. On rend homogène la couche supérieure formée de matière grasse, on la laisse éclaircir, puis on la décante sur un filtre placé dans l'étuve, en ayant soin de ne pas entraîner d'eau, et l'on recueille le beurre limpide dans un vase propre et sec.

Sur le produit ainsi purifié, on détermine :

1° L'indice de saponification et en même temps les acides solubles, par le procédé Planchon (voir p. 74).

2° L'indice de Reichert-Meissl-Wollny (voir p. 77).

3° L'indice de Crismer (voir p. 53). Au sujet de ce dernier, il faut remarquer que les indications ne sont constantes qu'autant que le beurre n'est pas devenu acide; s'il en était autrement, il faudrait déterminer l'acidité due à 2 centimètres cubes de beurre fondu, au moyen d'une solution de potasse à 1/20 normale et augmenter l'indice de Crismer d'une quantité égale au nombre de centimètres cubes d'alcali employés à la neutralisation. De cette façon, on obtient le véritable indice de Crismer.

Recherche des huiles végétales. -- Les huiles végétales ne pourront être caractérisées par la présence de phytostérine, parce que la matière grasse du beurre pur en renferme.

Pour rechercher les huiles de coton et de sésame, on chauffera, suivant Wauters, le beurre à l'étuve à 50°, en agitant de temps à autre, avec du noir animal pur, employé en quantité suffisante pour décolorer complètement le beurre et enlever les colorants étrangers éventuellement présents. On s'assurera que la matière filtrée ne rougit pas par l'acide chlorhydrique employé seul, puis on y recherchera l'huile de sésame par le réactif de Villavecchia et Fabris (p. 127) et l'huile

de coton par le réactif d'Halphen (p. 126). Toutefois si la coloration obtenue avec ce dernier réactif est peu intense, on ne pourra conclure à la présence d'huile de coton que si la matière grasse est notoirement de composition anormale, parce que, comme l'a montré J. Wauters, les vaches nourries avec des tourteaux de coton fournissent un beurre dans lequel on retrouve, faiblement il est vrai, le caractère coloré de l'huile de coton, tandis qu'avec l'huile de sésame, il paraît en être autrement, mais ce dernier point n'est pas complètement élucidé.

Calcul de la quantité de matières grasses étrangères. I. *D'après l'indice de saponification.* — Si S est l'indice de saponification trouvé, la proportion de matière étrangère est donnée, dans le cas de l'oléomargarine, par la formule :

$$(222 - S) \times 3,70.$$

II. *D'après l'indice de Reichert-Meissl-Wollny.* — Si R est le nombre trouvé pour l'indice de Reichert, la quantité de matière grasse étrangère dans le cas de l'oléomargarine est :

$$100 - (3,60 \times R)$$

III. *D'après les acides solubles.* — Ceux-ci

étant exprimés en acide butyrique, on a approximativement :

$$(3,8 - p) \times 26$$

Remarque. — Le calcul est le même pour les autres graisses, à l'exception du beurre de coco et de l'huile de palmiste. On sera averti de leur présence par la non-concordance des nombres trouvés pour l'indice de saponification des acides solubles et volatils. On sait, en effet, que le beurre de coco, par exemple, renferme autant d'acides solubles que le beurre de vache, mais il contient beaucoup moins d'acides volatils. Ils déterminent en outre une augmentation de déviation à l'oléoréfractomètre.

La première formule n'est pas applicable en présence de produits à indices de saponification anormaux. Cette falsification est d'ailleurs très rare.

L'appréciation des quantités de substances étrangères étant ainsi faite, ne conduit qu'à une approximation, de sorte que le taux d'impuretés est souvent un peu différent suivant qu'on l'évalue, soit par l'indice de Reichert, soit par le nombre de Kættstorfer, soit par les acides solubles.

C'est le premier qui présente le plus d'exacti-

tude et le dernier qui en présente le moins ; aussi ne doit-on l'accepter qu'à titre de contrôle.

En France, les chimistes experts du Ministère de l'Agriculture et les chimistes des stations agronomiques doivent, aux termes de la loi du 16 avril 1897, employer un procédé spécial pour l'examen des beurres et, en particulier, pour la détermination des acides volatils. Cette méthode, plus longue et plus laborieuse que celle de Reichert, fournit des nombres plus rapprochés de la vérité. Pour la description de ce procédé, nous renvoyons le lecteur au *Rapport présenté à M. le Ministre de l'Agriculture, par le comité consultatif des stations agronomiques et des laboratoires agricoles sur les procédés à employer pour reconnaître la fraude des beurres* (Extrait du *Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, Imprimerie Nationale, 1894).

On peut transformer l'Indice de Reichert pour l'évaluer approximativement, en acides volatils, mesurés d'après le procédé officiel français, en le divisant par le facteur 5,67 et l'on admet que les beurres de France ont en moyenne 5,5 d'acides volatils dosés par le procédé officiel, ce qui correspond à un indice de Reichert égal à 31 environ.

Depuis quelques années, on a avancé que les beurres de Hollande différaient très sensiblement

des beurres français et que l'analyste risquait de les confondre avec des beurres fortement margarinés.

Pour être définitivement fixé à cet égard, le Ministère de l'Agriculture a prescrit une enquête, sur place, qui fut confiée à MM. Coudon et Rousseaux. Le travail de ces chimistes, inséré p. 302 et suivantes du *Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, juin 1901, se termine par d'importantes conclusions que nous reproduisons textuellement :

« 1° Certains beurres néerlandais présentent, aux mois d'octobre et novembre, une composition qui les éloigne sensiblement des beurres français et les rapproche des beurres margarinés.

« 2° Ce fait ne se produit qu'à une époque de l'année bien déterminée, soit environ deux mois et demi (15 septembre-fin novembre).

« 3° On aurait tort, comme certains intéressés ont tendance à le faire, de généraliser ce fait et de l'étendre à toute la production beurrière des Pays-Bas ; on trouve, en effet, dans ce pays, même à cette époque de l'année, un grand nombre de beurres qui présentent une composition normale.

« 4° L'abaissement de la richesse en acides volatils de certains beurres est due aux conditions dé-

fectueuses d'existence où se trouvent les vaches aux pâturages, à une époque où elles souffrent du froid et de l'humidité, en même temps qu'elles ont une alimentation insuffisante.

« Il ressort de l'ensemble de nos observations que les beurres hollandais pourraient présenter toute l'année une composition normale, si les troupeaux étaient, dès les premiers froids, rentrés à l'étable, où ils seraient à l'abri des intempéries et nourris d'une façon plus convenable.

« 5° Les conditions défectueuses dans lesquelles vivent les vaches à l'époque où elles fournissent des beurres pauvres en acides volatils nous donnent le droit de considérer ces produits comme *anormaux*.

« En effet, si le chimiste-expert, en présence d'un beurre pauvre en acides volatils d'origine hollandaise et fabriqué pendant les mois en lilige, ne peut en conscience affirmer que ce produit a été fraudé par addition de margarine, il a, en revanche, le droit de déclarer que c'est là un *beurre anormal*. Il a même le droit, en le comparant aux beurres de notre pays, de dire que, pour la France, *ce beurre n'est pas un produit marchand* ».

Ajoutons pour être complets que les mêmes auteurs ont rencontré, en Hollande, des vaches

insuffisamment nourries, dont le beurre accusait un indice de saponification de 210 et une quantité d'acides volatils qui, mesurés par la méthode officielle du Ministère de l'Agriculture, n'atteignait que 3,8 et 4,0. Il est vrai que ces cas sont très rares.

III. — SAINDOUX.

Le saindoux doit être fait avec la panne du porc et non avec la graisse de toutes les parties de l'animal. Celles-ci étant inégalement riches en acides liquides absorbent des quantités variables d'iode. Comme pour le beurre, la nature de l'animal, son alimentation et son âge influent. Voici la composition moyenne de quelques saindoux :

Tableau n° 32. — Composition des saindoux

Provenance	Indice d'iode		Acides liquides p. ‰
	des acides totaux	des acides fluides	
Allemagne. . .	54,9	96,60	56,8
France	59,0	97,10	60,7
Roumanie . . .	61,9	96,0	64,4
Hongrie	62,9	96,2	65,3
Autriche . . .	63,4	95,2	66,5
Amérique . . .	68,1	104,5	65,1

Tableau n° 33. — Moyennes des saindoux commerciaux

Désignation	Moyennes
Oléoréfractomètre.	— 12°,5
Point de solidification des acides gras	34 à 37°
Indice de saponification	195,8
Indice de Hehner.	95,8
Indice d'iode des acides totaux	50 à 60
Indice d'iode des acides liquides (acides non saturés)	93 à 107
Acides liquides p. 100 rarement supérieurs à	65 .
Insaponifiable sulfurique	0,3 .

Étude de la matière grasse. — On recherche d'abord directement les huiles de coton et de sésame par les réactifs de Halphen (p. 126) et de Villavecchia et Fabris (p. 127). Pour cette dernière, on opère sur la graisse fondue, mais prise à une température aussi basse que possible. D'autre part, on fait fondre l'échantillon à une douce température, on en prend environ 60 grammes qu'on agite d'abord avec de l'eau chargée de carbonate de soude. Celle-ci étant soutirée, on lave à l'eau chargée d'acide azotique à 2 %. On s'assure qu'après lavage et battage, l'eau de lavage est acide, on la décante et on lave 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 servira : 1° à déterminer l'indice de saponification et en même temps les acides solubles ; 2° à contrôler éventuellement l'absence d'huile de coton par le réactif Becchi modifié par MM. Tortelli et Ruggeri (p. 126).

On prépare, d'autre part, des acides gras par le procédé Dalican et on les emploie :

1° A la détermination de l'indice d'iode des acides totaux ;

2° A la séparation et à la détermination de l'indice d'iode des acides non saturés.

Les essais précédents font reconnaître :

1° Les huiles de coton et de sésame par leurs réactifs spéciaux ;

2° Les autres huiles de graines qui augmentent l'absorption d'iode des acides totaux et des acides fluides ;

3° Les additions de stéarine et de suif qui diminuent l'indice de Hübl des acides totaux sans affecter beaucoup le chiffre d'iode des acides liquides, de sorte qu'en présence d'une double addition d'huile et de suif les acides liquides pourront faire reconnaître la présence de l'huile ;

4° Le beurre de coco qui est caractérisé par les acides solubles en proportion supérieure à 0,4 ;

5° Les huiles minérales ou de crucifères qui abaisseront l'indice de saponification.

Pour distinguer laquelle de ces deux causes agit, il faudra déterminer l'insaponifiable par la méthode sulfurique. Celui-ci ne devra pas dépasser 0,5 % en l'absence d'huiles minérales.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

	Pages
Absorption d'oxygène.	115
Acide arachidique (dosage)	105
" " (recherche)	124
" sulfurique (réactif des huiles de foies)	121
Acides gras fixes (généralités, dosage)	9-81
" fluides " " 	13-84
" hydroxylés " " 	8-101
" insolubles " " 	9-18
" libres (dosage)'.	61
" liquides (généralités, dosage).	13-84
" (table de leurs proportions)	94
" (leur nature)	8
" non saturés (généralités, dosage)	13-96
" oxydés " " 	8-104
" (préparation des) " " 	21
" solubles (généralités, dosage)	9-74
" volatils " " 	9-77
Acidité des matières grasses (dosage)	61
" (table des)	65
Analyse qualitative d'une huile supposée pure.	138
Baudouin (réactif de).	127

	Pages
Becchi (réactif de)	125
Benedikt (indice de)	101
Beurre (caractères, analyse)	157
Bishop (procédé)	117
Gailletet (réactif)	128
Causes qui agissent sur la composition des corps gras	145
Chateau (réactif).	119
Chiffre de l'acide	11
Cholestérine (recherche).	110
Congélation (détermination du point de) . . .	44
Constantes chimiques.	61
Constantes des corps gras (relations qui les lient)	130
" (variations des).	145
Constantes physiques.	24
Constataion de la pureté des corps gras . . .	150
Correction de la densité suivant la température	26
Crace Calvert (réactif).	120
Crismer (détermination de l'indice de) . . .	53
Dalican (préparation des acides gras par le pro- cédé)	21
Densité (correction à faire selon la température)	26
" (détermination de la)	24
" des huiles, graisses et acides gras (table des)	34-35
Déviaton des huiles au saccharimètre (table des)	36
" à l'oléoréfractomètre (table des)	42-43
Échantillon (préparation de l').	16
Échauffement sulfurique (détermination de l').	113
" (table des)	115
Équivalent de saponification (détermination de l')	67
" (table des)	73
Généralités	7

172 TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

	Pages
Glycérides (nature, propriétés)	9
Halphen (procédé)	126
Hübl (détermination de l'indice de)	85
" (table des indices de)	92
Huile d'arachide (recherche de l')	124
" de coton	125
" des crucifères	122
" de foies	121
" d'olive (caractères).	152
" d'olive (analyse)	155
" de pétrole (recherche de l')	110
" de résine (recherche de l')	112
" de sésame (recherche de l')	127
Indices d'acétyle (définition, détermination)	101
" de Benedikt (.)	14-101
" (table des)	103
" de Crismer (définition, détermination)	53
" (table des)	57
" de Héhner (définition, détermination)	76-81
" (table des)	84
" de Hübl (définition, détermination)	13-85
" d'iode (.)	13-85
" (table des)	92-94
" de Koettstorfer (définition, détermination)	12-67
" (table des)	73
" de Planchon (définition, détermination)	12-74
" (table des)	76
" de Reichert (définition, détermination)	13-77
" (table des)	78
" de réfraction (définition, détermination)	37
" (table des)	44
" desaponification (définition, détermination)	12-67
" (table des).	73
" interne (définition, détermination)	11

	Pages
Insaponifiable (nature, dosage)	9-110
Liaisons multiples (dosage des)	84
Maumené (essai de)	113
Oléoréfractomètre	37
Oxyacides (dosage)	104
Oxygène (absorption de l')	115
Pétrole (recherche des huiles de)	110
Phytostérine (recherche)	110
Poids moléculaire (détermination du)	71
Point de congélation (détermination du)	44
" " (table des)	46
" de fusion	45
" de fusion (anomalies)	49
" " (table des)	52-53
" de solidification des acides gras	50
Pouvoir rotatoire	33
Préparation des échantillons	16
Procédé Bishop	117
" Livache	115
" Planchon	74
Pureté des corps gras (constatation de la)	150
Réactif Baudouin	127
" Biarez	124
" Becchi	125
" Cailletet	128
" Chateau	119
" Crace Calvert	120
" Halphen	126
" Massie	122
" Renard	124
" Torches	128
" Tortelli et Ruggeri	126
" Villavecchia et Fabris	127
" Welmans	120
Réactifs de groupe	119

174 TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

	Pages
Réactifs de l'huile d'arachide	124
" " de coton.	125
" " de sésame	127
" " de crucifères	122
" " de foies	121
" " de résine.	112
Saindoux (caractères, analyse)	166
Saponification (ses effets, pratique de la)	11-21
Solubilité des huiles dans l'alcool	57
" (table des)	60
Température critique (détermination de la)	53
" (table des)	57
Titre des acides gras	50
" suifs	50
Variations des constantes des corps gras	145

TABLE ANALITIQUE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE.	5
GÉNÉRALITÉS	7
Éthers et acides gras. Glycérides et insaponifiable. Acides solubles et volatils. Effets de la saponification. Indice de saponification. Théorie de la détermination des acides solubles et volatils, saturés, non saturés, hydroxylés et de l'insaponifiable.	7 à 15
OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.	
Préparation de l'échantillon.	16
DE LA SAPONIFICATION.	
Préparation des acides gras	21
CONSTANTES PHYSIQUES.	
Détermination pratique des constantes : Densité, pouvoir rotatoire, Indice de réfraction, Points de congélation de fusion et de solidification. Température critique de dissolution et coefficient de solubilité dans l'alcool. Tableaux des constantes physiques des principaux corps gras	24 à 60
CONSTANTES CHIMIQUES.	
Détermination pratique des constantes : Acides libres, indice de saponification (selon Kœttstorfer). Équivalent de satu-	

ration et poids moléculaire. Acides solubles (selon Planchon). Acides volatils (selon Reichert-Meissl-Wollny). Acides fixes ou insolubles (selon Hohner). Acides non saturés (selon Hübl). Acides hydroxylés (selon Bénédict). Oxyacides, acide arachidique, Insaponifiable (Cholestérine, Phytostérine, Huiles minérales et de résine). Essai Maumené. Procédés Livache et Bishop.	61 à 118
RÉACTIFS COLORÉS.	
Réactifs de groupes et réactifs individuels	119 à 129
RELATIONS ENTRE LES CONSTANTES DES CORPS GRAS	130
ANALYSE QUALITATIVE	138
CAUSES QUI AGISSENT SUR LA COMPOSITION DES HUILES ET GRAISSES.	145
CONSTATATION DE LA PURETÉ DES CORPS GRAS	150
APPLICATIONS.	
Analyse de l'huile d'olive, du beurre, du saindoux	152 à 169

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS (6^e).

Envoi *franco* contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

ALHEILIG,

Ingénieur de la Marine.

Camille ROCHE,

Ancien Ingénieur de la Marine.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : avec 412 figures ; 1895 20 fr.
TOME II : avec 281 figures ; 1895 18 fr.

CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

E. DEHARME,

Ing^r principal à la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ing^r Insp^r p^{al} aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche ; 1895 (E. I.). 15 fr.

CHEMINS DE FER.

ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. — LA CHAUDIÈRE.

PAR

E. DEHARME,

Ing^r principal à la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ing^r Insp^r p^{al} aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8 de vi-608 p, avec 131 fig. et 2 pl. ; 1900 (E. I.). 15 fr.

TRAITÉ PRATIQUE

DES

CHEMINS DE FER D'INTÉRÊT LOCAL ET DES

TRAMWAYS

Par **Pierre GUÉDON,**

Ingénieur, Chef de traction à la C^{ie} générale des Omnibus de Paris.

Un beau volume grand in-8, de 393 pages et 141 figures (E. I.) ; 1904..... 11 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,

Par Lucien GESCHWIND, Ingénieur-Chimiste.

Un volume grand in-8, de VIII-364 pages, avec 195 figures; 1899 (E. I.). 10 fr.

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par C. BRICKA,

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

DEUX VOLUMÉS GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : avec 326 fig.; 1894.. 20 fr. | TOME II : avec 177 fig.; 1894.. 20 fr.

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : avec 479 fig.; 1894.. 20 fr. | TOME II : avec 571 fig.; 1894.. 20 fr.

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par Al. GOUILLY,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

VERRE ET VERRERIE

PAR

Léon APPERT et Jules HENRIVAUX, Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches; 1894 (E. I.).... 20 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

BLANCHIMENT ET APPRÊTS
TEINTURE ET IMPRESSION

Ch.-Er. GUIGNET,
Directeur des teintures aux Manufac-
tures nationales
des Gobelins et de Beauvais.

PAR

F. DOMMER,
Professeur à l'École de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris.

E. GRANDMOUGIN,

Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1893 (E. I.)..... 30 FR.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX

ET

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉLASTICITÉ

Par Aug. FÖPPL,

Professeur à l'Université technique de Munich.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR E. HAHN,

Ingénieur diplômé de l'École Polytechnique de Zurich.

GRAND IN-8, DE 489 PAGES, AVEC 74 FIG.: 1901 (E. I.).... 15 FR.

CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par A. GRONEAU,

Ingénieur de la Marine,

Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.):

TOME I : avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4°; 1894..... 18 fr.

TOME II : avec 359 fig.; 1894..... 15 fr.

PONTS-SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.

FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par Ernest HENRY,

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.).. 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le contrôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique (économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

CHEMINS DE FER.

EXPLOITATION TECHNIQUE

PAR MM.

SCHÖLLER,

Chef adjoint des Services commerciaux
à la Compagnie du Nord.

FLEURQUIN,

Inspecteur des Services commerciaux
à la même Compagnie.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES: 1901 (E. I.)..... 12 FR.

TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

TERRES CUITES.

PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

Par **E. BOURRY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG.; 1897 (E. I.). 20 FR.

RÉSUMÉ DU COURS

DE

MACHINES A VAPEUR ET LOCOMOTIVES

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.

Par **J. HIRSCH,**

Inspecteur général honoraire des Ponts et Chaussées,
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

2^e édition. Gr. in-8 de 510 p. avec 314 fig.; 1898 (E. T. P.). 18 fr.

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par **Henri DE LAPPARENT,**

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU
VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCO-
NOMIE, LÉGISLATION.

GR. IN-8 DE XII-533 P., AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES; 1895 (E. I.) 12 FR.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par **A. JOANNIS,**

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1896 (E. I.).

TOME I: 688 p., avec fig.; 1896. 20 fr. | TOME II: 718 p., avec fig.; 1896. 15 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par G. LECHALAS, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.).

TOME I; 1889; 20 fr. — TOME II: 1^{re} partie; 1893; 10 fr. 2^e partie; 1898; 10 fr.

MACHINES FRIGORIFIQUES

PRODUCTION ET APPLICATIONS DU FROID ARTIFICIEL,

Par H. LORENZ,

Ingénieur, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR, PAR

P. PETIT,

Prof^r à la Faculté des Sciences de Nancy,
Directeur de l'École de Brasserie.

J. JAQUET,

Ingénieur civil,

Grand in-8 de IX-186 pages, avec 131 figures; 1898 (E. I.)... 7 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par Maurice D'OCAGNE,

Ing^r et Prof^r à l'École des Ponts et Chaussées, Répétiteur à l'École Polytechnique.

GR. IN-8, DE XI-428 P., AVEC 340 FIG.; 1896 (E. T. P.).... 12 FR.

LES ASSOCIATIONS OUVRIÈRES

ET LES ASSOCIATIONS PATRONALES,

Par P.^r HUBERT-VALLEROUX,

Avocat à la Cour de Paris, Docteur en Droit.

GRAND IN-8 DE 361 PAGES; 1899 (E. I.)..... 10 FR.

TRAITÉ DES FOURS A GAZ

A CHALEUR RÉGÉNÉRÉE.

DÉTERMINATION DE LEURS DIMENSIONS.

Par Friedrich TOLDT,

Ingénieur, Professeur à l'Académie impériale des Mines de Leoben.

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA 2^e ÉDITION REVUE ET DÉVELOPPÉE PAR L'AUTEUR,

Par F. DOMMER,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

Un volume grand in-8 de 392 pages, avec 68 figures; 1900 (E. I.) 11 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

ANALYSE INFINITÉSIMALE A L'USAGE DES INGÉNIEURS,

Par E. ROUCHÉ et L. LÉVY,

2 VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES (E. T. P.) :

TOME I : *Calcul différentiel*. VIII-557 pages, avec 45 figures; 1900..... 15 fr.

TOME II : *Calcul intégral*..... (Sous presse.)

PREMIERS PRINCIPES

D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE

PILES, ACCUMULATEURS, DYNAMOS, TRANSFORMATEURS,

Par Paul JANET,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
Directeur du Laboratoire central et de l'École supérieure d'Électricité.

Quatrième édition conforme à la 3^e — In-8, avec 169 figures; 1901. 6 fr.

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et
14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE
COMPLÉT)..... 72 fr.

On vend séparément :

TOME I. — 9 fr.

- (*) 1^{er} fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec
150 figures et 1 planche..... 5 fr.
2^e fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

- (*) 1^{er} fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 fig. 5 fr.
(*) 2^e fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches... 5 fr.
3^e fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la cha-
leur*; avec 47 figures..... 5 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS,

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures..... 4 fr.
(*) 2^e fascicule. — *Optique géométrique*; avec 139 figures et 3 planches..... 4 fr.
3^e fascicule. — *Etude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur..... 14 fr.

TOME IV (1^{re} Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche..... 7 fr.
2^e fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche..... 6 fr.

TOME IV (2^e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

- 3^e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures..... 8 fr.
4^e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du Cours de Physique. In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1^{er} SUPPLÉMENT. — *Chaleur. Acoustique. Optique*, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.

2^e SUPPLÉMENT. — *Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X*; par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1^{er} fascicule; Tome II, 1^{er} et 2^e fascicules; Tome III, 2^e fascicule.

LEÇONS

D'ÉLECTROTECHNIQUE GÉNÉRALE

PROFESSÉES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ.

Par P. JANET,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
Directeur du Laboratoire central et de l'École supérieure d'Électricité.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 307 FIGURES; 1900..... 20 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

D'ACOUSTIQUE ET D'OPTIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'ÉTUDES PHYSIQUES,
CHIMIQUES ET NATURELLES (P. C. N.).

Par **Ch. FABRY**,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Marseille.

Un volume in-8, avec 205 figures; 1898..... 7 fr. 50 c.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

MÉTÉOROLOGIE

Par **Alfred ANGOT**,

Météorologiste titulaire au Bureau Central météorologique,
Professeur à l'Institut national agronomique et à l'École supérieure
de Marine.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 103^r FIG. ET 4 PL.; 1899. 12 FR.

RAPPORTS

PRÉSENTÉS AU

CONGRÈS DE PHYSIQUE

RÉUNI A PARIS EN 1900, SOUS LES AUSPICES DE LA SOCIÉTÉ
FRANÇAISE DE PHYSIQUE,

Rassemblés et publiés par

Ch.-Éd. GUILLAUME et **L. POINCARÉ**,

Secrétaires généraux du Congrès.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES; 1900..... 50 FR.

On vend séparément :

TOME I : *Questions générales. Métrologie. Physique mécanique. Physique moléculaire*..... 18 fr.

TOME II : *Optique. Électricité. Magnétisme*..... 18 fr.

TOME III : *Électro-optique et ionisation. Applications. Physique cosmique. Physique biologique*..... 18 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ
DE LA
FABRICATION DES LIQUEURS
ET DE LA
DISTILLATION DES ALCOOLS,

Par **F. DUPLAIS** Aîné,
SEPTIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE
PAR

Marcel ARPIN,
Chimiste industriel.

Ernest PORTIER,
Répétiteur de Technologie agricole
à l'Institut agronomique.

DEUX VOLUMES IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT; 1900.

TOME I: *Les Alcools*. Volume de VIII-613 pages avec 68 figures..... 8 fr.
TOME II: *Les Liqueurs*. Volume de 606 pages avec 69 figures..... 10 fr.

DE L'OPTIQUE DES RAYONS DE RÖNTGEN
ET DES RAYONS SECONDAIRES QUI EN DÉRIVENT

Par **G. SAGNAC**,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille.

GRAND IN-8, AVEC 31 FIGURES; 1901..... 4 FR.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE D'ÉLECTRICITÉ
AVEC LES PRINCIPALES APPLICATIONS,

Par **R. COLSON**,
Commandant du Génie, Répétiteur de Physique à l'École Polytechnique.

3^e édition entièrement refondue. In-18 jésus, avec 91 fig.; 1900. 3 fr. 75 c.

DE PARIS AUX MINES D'OR
DE L'AUSTRALIE OCCIDENTALE,

Par **O. CHEMIN**,
Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

Volume in-8 de 370 pages, avec 116 figures dont 111 photogravures, 7 cartes
et 2 planches; 1900..... 9 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE
annexé à l'Université de Liège,

Par **Eric GÉRARD**,
Directeur de cet Institut.

6^e ÉDITION, DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I : *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques*; avec 388 figures; 1900..... 12 fr.

TOME II : *Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Applications de l'Électricité à la téléphonie, à la télégraphie, à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à l'éclairage, à la métallurgie et à la chimie industrielle*; avec 387 figures; 1900..... 12 fr.

TRACTION ÉLECTRIQUE,

Par **Éric GÉRARD**,
(Extrait des *Leçons sur l'Électricité* du même Auteur.)

Volume grand in-8 de vi-136 pages, avec 92 figures; 1900..... 3 fr. 50 c.

MESURES ÉLECTRIQUES,

Par **Éric GÉRARD**,

2^e édition, gr. in-8 de 532 p., avec 217 fig.; 1901. Cartonné toile anglaise,... 12 fr.

LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES DANS LES GAZ,

Par **J.-J. THOMSON**, D. Sc. F. R. S.

OUVRAGE TRADUIT DE L'ANGLAIS, AVEC DES NOTES; PAR LOUIS BARBILLION,
ET UNE PRÉFACE DE CH.-ÉD. GUILLAUME.

Volume in-8 de xiv-172 pages, avec 41 figures; 1900..... 5 fr.

TRAITÉ DE MAGNÉTISME TERRESTRE,

Par **E. MASCART**,
Membre de l'Institut.

Volume grand in-8 de vi-441 pages, avec 94 figures; 1900..... 15 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

TRAITÉ D'ANALYSE

Par Émile PICARD,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

TOME I : Intégrales simples et multiples. — L'équation de Laplace et ses applications. Développement en séries. — Applications géométriques du Calcul infinitésimal. 2^e édition, revue et corrigée; 1901..... 16 fr.

TOME II : Fonctions harmoniques et fonctions analytiques. — Introduction à la théorie des équations différentielles. Intégrales abéliennes et surfaces de Riemann. 1893..... 15 fr.

TOME III : Des singularités des intégrales des équations différentielles. Étude du cas où la variable reste réelle et des courbes définies par des équations différentielles. Equations linéaires; analogies entre les équations algébriques et les équations linéaires. 1896..... 18 fr.

TOME IV : Équations aux dérivées partielles..... (En préparation.)

LEÇONS

SUR LA THÉORIE DES FONCTIONS

Par Émile BOREL,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

TOME I : *Exposé de la théorie des ensembles et applications*; 1898... 3 fr. 50 c.

TOME II : *Leçons sur les fonctions entières*; 1900..... 3 fr. 50 c.

TOME III : *Leçons sur les séries divergentes*; 1901..... 4 fr. 50 c.

TOME IV : *Leçons sur les séries à termes positifs*, professées au Collège de France..... (Sous presse.)

ANNALES CÉLESTES DU XVII^e SIÈCLE

Par A.-G. PINGRÉ.

OUVRAGE PUBLIÉ SOUS LES AUSPICES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PAR G. BIGOURDAN, ASTRONOME TITULAIRE A L'OBSERVATOIRE DE PARIS.

In-4 de xi-628 pages; 1901..... 40 fr.

LE SYSTÈME MÉTRIQUE

DES POIDS ET MESURES

SON ÉTABLISSEMENT ET SA PROPAGATION GRADUELLE

Par G. BIGOURDAN,

Astronome titulaire à l'Observatoire de Paris.

Petit in-8 en caractères elzévir, titre en 2 couleurs, 17 figures et 10 planches ou portraits; 1901..... 10 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

GUIDE PRATIQUE

POUR LES

CALCULS DE RÉSISTANCE

DES

CHAUDIÈRES A VAPEUR ET L'ESSAI DES MATÉRIAUX EMPLOYÉS,

Publié par l'Union Internationale des Associations de surveillance d'Appareils à vapeur,

TRADUIT SUR LA 7^e ÉDITION ALLEMANDE,

Par **G. HUIN**, Ancien Élève de l'École Polytechnique, Capitaine d'Artillerie,

E. MAIRE, Ingénieur E. C. P., Directeur de l'Association des
Propriétaires d'appareils à vapeur du Nord-Est,

Avec la collaboration de **H. WALTHER MEUNIER**, Ingénieur E. C. P.,
Ingénieur en chef de l'Association alsacienne des Propriétaires d'appareils à vapeur.

Un volume in-12 raisin, avec 10 figures; 1901..... 2 fr. 75 c.

LEÇONS SUR LA THÉORIE DES FORMES

ET LA GÉOMÉTRIE ANALYTIQUE SUPÉRIEURE,

à l'usage des Étudiants des Facultés des Sciences,

Par **H. ANDOYER**,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Volume de vi-508 pages; 1900..... 15 fr.

TOME II..... (En préparation.)

COURS D'ÉLECTRICITÉ

Par **H. PELLAT**,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

3 volumes grand in-8, se vendant séparément :

TOME I : *Électrostatique. Loi d'Ohm. Thermo-électricité*, avec 145 figures;
1901..... 10 fr.

TOME II : (Sous presse.) — TOME III : (En préparation.)

ESSAI SUR LES

FONDEMENTS DE LA GÉOMÉTRIE

Par **B.-A.-W. RUSSELL**,

Traduction par **C. CADENAT**, revue et annotée par l'Auteur
et par **Louis COUTURAT**.

Grand in-8, avec 11 figures; 1901..... 9 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

COURS DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

THÉORIE ANALYTIQUE DE LA CHALEUR

MISE EN HARMONIE AVEC LA THERMODYNAMIQUE,
ET AVEC LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA LUMIÈRE,

Par J. BOUSSINESQ,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Deux volumes grand in-8 se vendant séparément :

TOME I : *Problèmes généraux.* Vol. de xxvii-333 p.; av. 14 fig.; 1901. **10 fr.**

TOME II : *Échauffement par contact et échauffement par rayonnement. Conductibilité des aiguilles, lames et masses cristallines. Théorie mécanique de la lumière.*..... (Sous presse.)

LES CARBURES D'HYDROGÈNE (1851-1901)

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Par M. BERTHELOT,

Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.

3 volumes grand in-8, se vendant ensemble..... **45 fr.**

TOME I : *L'Acétylène : synthèse totale des carbures d'hydrogène.* Volume de x-414 pages. — **TOME II :** *Les Carbures pyrogénés. — Séries diverses.* Volume de iv-558 pages. — **TOME III :** *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.* Vol. de iv-459 pages.

GUSTAVE ROBIN,

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris.

ŒUVRES SCIENTIFIQUES

réunies et publiées sous les auspices du Ministère de l'Instruction publique,

Par Louis RAFFY,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

MATHÉMATIQUES : *Nouvelle théorie des fonctions exclusivement fondée sur l'idée de nombre.* Un volume grand in-8..... (Sous presse.)

PHYSIQUE : Un volume grand in-8, en deux fascicules :

Physique mathématique. Grand in-8; 1899..... **5 fr.**

Thermodynamique générale. Grand in-8; 1901..... **9 fr.**

CHIMIE : *Leçons de Chimie physique, professées à la Faculté des Sciences de Paris.* Un volume in-8..... (En préparation.)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la Science, de l'Art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fourtier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

A B C DE LA PHOTOGRAPHIE MODERNE,

Par W.-K. BURTON.

5^e édition. Traduction sur la 12^e édition anglaise, par G. HUBERSON,
In-18 jésus, avec figures; 1901..... 3 fr.

LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS,

PAR LA MÉTHODE INTERFÉRENTIELLE DE M. LIPPMANN.

Par A. BERGET.

2^e édition, entièrement refondue. In-18 jésus, avec fig.; 1901... 1 fr. 75 c.

FABRICATION DES PLAQUES AU GÉLATINOBROMURE,

Par BURTON. — Traduction par HUBERSON.

In-18 jésus, avec figures; 1901..... 0 fr. 50 c.

REPRODUCTION DES GRAVURES, DESSINS, PLANS, MANUSCRITS,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec figures; 1900 2 fr.

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par A. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens... 32 fr.
Chaque volume se vend séparément..... 16 fr.

LES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec 12 figures; 1901..... 2 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.
Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1^{er} Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892 14 fr.

2^e Supplément (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig.; 1897. 14 fr.

Les 6 volumes se vendent ensemble..... 72 fr.

LA PHOTOGRAPHIE D'ART

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900.

Par C. KLARY.

Grand in-8 de 88 pages, avec nombreuses illustrations et planches; 1901..... 6 fr. 50 c.

LA PHOTOTYPIC POUR TOUS

ET SES APPLICATIONS DIRECTES

AUX TIRAGES LITHOGRAPHIQUES ET TYPOGRAPHIQUES.

Par L. LAYNAUD.

Un volume in-18 jésus, avec figures; 1900..... 2 fr.

L'OBJECTIF PHOTOGRAPHIQUE,

ÉTUDE PRATIQUE. EXAMEN. ESSAI. CHOIX ET MODE D'EMPLOI.

Par P. MOËSSARD,

Lieutenant-Colonel du Génie,
Ancien Élève de l'École Polytechnique.

Un volume grand in-8, avec 116 figures et 1 planche; 1899..... 6 fr. 50 c.

MANUEL DU PHOTOGRAPHE AMATEUR,

Par F. PANAJOU,

Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine
de Bordeaux.

3^e ÉDITION COMPLÈTEMENT REFOUNDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

Petit in-8, avec 63 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

LA PHOTOGRAPHIE ANIMÉE,

Par E. TRUTAT.

Avec une Préface de M. MAREY.

Un volume grand in-8, avec 146 figures et 1 planche; 1899..... 5 fr.

ESTHÉTIQUE DE LA PHOTOGRAPHIE,

Un volume de grand luxe in-4 raisin, avec 14 planches et 150 figures. 16 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

**TRAITÉ PRATIQUE
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES
A L'USAGE DES AMATEURS,**

Par E. TRUTAT.

2^e édition, revue et augmentée. 2 vol. in-18 jésus..... 5 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : *Obtention des petits clichés*, avec 81 figures; 1900.... 2 fr. 75 c.

II^e PARTIE : *Agrandissements*, avec 60 figures; 1897..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE
DE PHOTOGRAVURE EN RELIEF ET EN CREUX,**

Par Léon VIDAL.

In-18 jésus de xiv-445 p. avec 65 figures et 6 planches; 1900..... 6 fr. 50 c.

ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA PHOTOGRAPHIE.

CONFÉRENCES FAITES A LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE
EN 1899.

Brochures in-8; 1899. — *On vend séparément :*

LA PHOTOCOLLOGRAPHIE, par G. BALAGNY..... 1 fr. 25 c.

LA PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE, par R. COLSON.. 1 fr.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE PORTRAIT EN PHOTOGRAPHIE, par Frédéric DILLAYE..... 1 fr. 25 c.

LA MÉTROPHOTOGRAPHIE, avec 17 figures et 2 planches, par le Colonel A. LAUSSE DAT..... 2 fr. 75 c.

LA RADIOGRAPHIE ET SES DIVERSES APPLICATIONS, avec 29 figures, par Albert LONDE..... 1 fr. 50 c.

LA CHRONOPHOTOGRAPHIE, avec 23 fig., par MAREY. 1 fr. 50 c.

LA PHOTOGRAPHIE EN BALLON ET LA TÉLÉPHOTOGRAPHIE, avec 49 figures, par H. MEYER-HEINE..... 1 fr. 50 c.

LA MICROPHOTOGRAPHIE, avec 3 planches en couleur, par MONPILLARD..... 2 fr. 50 c.

SUR LES PROGRÈS RÉCENTS ACCOMPLIS AVEC L'AIDE DE LA PHOTOGRAPHIE DANS L'ÉTUDE DU CIEL; avec 2 planches, par P. PUISEUX..... 2 fr.

LA PHOTOGRAPHIE DES MONTAGNES, à l'usage des alpinistes, avec 49 figures, par J. VALLOT..... 1 fr. 75 c.

LES PROGRÈS DE LA PHOTOGRAVURE, avec 21 figures et 2 planches, par Léon VIDAL..... 1 fr. 75 c.

LE RÔLE DES DIVERSES RADIATIONS EN PHOTOGRAPHIE, avec 8 figures, par P. VILLARD..... 1 fr.

LES AGRANDISSEMENTS, avec fig., par E. WALLON. 1 fr. 75 c.

30678. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

MASSON & C^{ie}, Éditeurs

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)

P. n^o 244.

EXTRAIT DU CATALOGUE

(Juillet 1901)

La Pratique Dermatologique

Traité de Dermatologie appliquée

Publié sous la direction de MM.

ERNEST BESNIER, L. BROCCQ, L. JACQUET

Par MM. AUDRY, BALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLEMY, BENARD, ERNEST BESNIER

BODIN, BROCCQ, DE BRUN, DU CASTEL, J. DARIER

DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HUELO, L. JACQUET, J.-B. LAFFITTE

LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN

RAYNAUD, RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, VEYRIÈRES

4 volumes richement cartonnés toile formant ensemble environ 3.600 pages, très largement illustrés de figures en noir et de planches en couleurs. En souscription jusqu'à la publication du tome III. 150 fr. Chaque volume sera vendu séparément.

TOME PREMIER

1 fort vol. gr. in-8^o avec 230 figures en noir et 24 planches en couleurs. Richement cartonné toile. . . . 36 fr.

Anatomie et Physiologie de la Peau. — Pathologie générale de la Peau. — Symptomatologie générale des Dermatoses. — Acanthosis Nigricans. — Acnés. — Actinomyose. — Adénomes. — Alopecies. — Anesthésie locale. — Balanites. — Bouton d'Orient. — Brûlures. — Charbon. — Classifications dermatologiques. — Dermatitis polymorphes douloureuses. — Dermatophytes. — Dermatozoaires. — Dermites infantiles simples. — Ecthyma.

Vient de paraître :

TOME II

1 fort vol. gr. in-8^o avec 168 figures en noir et 21 planches en couleurs. Richement cartonné toile. . . . 40 fr.

Eczéma, par ERNEST BESNIER. — *Electricité*, par BROCCQ. — *Eléphantiasis*, par DOMINICI. — *Epithélioma*, par DARIER. — *Eruptions artificielles*, par THIBIERGE. — *Erythème*, par BODIN. — *Erythrodermie*, par BROCCQ. — *Furus*, par BODIN. — *Folliculites*, par SABOURAUD. — *Furunculose*, par BAROZZI. — *Gale*, par DUBREUILH. — *Gangrene cutanée*, par DEHU. — *Gresse*, par BAROZZI. — *Herpès*, par DU CASTEL. — *Ichtyose*, par THIBIERGE. — *Impétigo*, par SABOURAUD. — *Kératodermie*, par DUBREUILH. — *Kératose pilaire*, par VEYRIÈRES. — *Langue*, par BÉNARD.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY

Professeur à la Faculté de médecine
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu
Membre de l'Académie de médecine

Paul RECLUS

Professeur agrégé à la Faculté de médecine
Chirurgien des hôpitaux
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, PIERRE DELBET, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE FORGUE, GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER KIRMISSON, LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

Ouvrage complet

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

8 vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte. 150 fr.

TOME I. — 1 vol. grand in-8° de 912 pages avec 218 figures 18 fr.

RECLUS. — Inflammations, traumatismes, maladies virulentes.

BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.

TOME II. — 1 vol. grand in-8° de 996 pages avec 361 figures 18 fr.

LEJARS. — Nerfs.

MICHAUX. — Artères.

QUÉNU. — Maladies des veines.

TOME III. — 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec 285 figures 18 fr.

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.

QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.

TOME IV. — 1 vol. grand in-8° de 896 pages avec 354 figures 18 fr.

DELENS. — L'œil et ses annexes.

GERARD MARCHANT. — Nez, fosses

TOME V. — 1 vol. grand in-8° de 948 pages avec 187 figures 20 fr.

BROCA. — Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde.

HARTMANN. — Plancher buccal, glandes

TOME VI. — 1 vol. grand in-8° de 1127 pages avec 218 figures 20 fr.

MICHAUX. — Parois de l'abdomen.

BERGER. — Hernies.

JALAGUIER. — Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite:

TOME VII. 1 fort vol. gr. in-8° de 1272 pages, 297 fig. dans le texte 25 fr.

WALTHER. — Bassin.

FORGUE. — Urètre et prostate.

RECLUS. — Organes génitaux de l'homme.

TOME VIII. 1 fort vol. gr. in-8° de 974 pages, 163 fig. dans le texte 20 fr.

MICHAUX. — Veuve et vagin.

PIERRE DELBET. — Maladies de l'utérus.

SEGOND. — Annexes de l'utérus,

QUÉNU. — Des tumeurs.

LEJARS. — Lymphatiques, muscles, synoviales toudineuses et boursos séreuses.

RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.

PONCET. — Affections non traumatiques des os.

TOME III. — 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec 285 figures 18 fr.

LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.

GERARD MARCHANT. — Crâne.

KIRMISSON. — Rachis.

S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

nasales, pharynx nasal et sinus.

HEYDENREICH. — Mâchoires.

des salivaires, œsophage et pharynx.

WALTHER. — Maladies du cou.

PEYROT. — Poitrine.

PIERRE DELBET. — Mamelle.

HARTMANN. — Estomac.

FAURE et RIEFFEL. — Rectum et anus.

HARTMANN et GOSSET. — Anus contre nature. Fistules stercorales.

QUÉNU. — Mésentère. Rate. Pancréas.

SEGOND. — Foie.

RIEFFEL. — Affections congénitales de la région sacro-coccygienne.

TUFFIER. — Rein. Vessie. Urètres. Capsules surrénales.

ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien.

KIRMISSON. — Maladies des membres.

Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**

Membre de l'Institut

Professeur de pathologie générale à la Faculté de Médecine de Paris.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION : **G.-H. ROGER**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

.6 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.

Prix en souscription jusqu'à la publication du t. V. 120 fr.

TOME I

1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte : 18 fr.

Introduction à l'étude de la pathologie générale, par G.-H. ROGER. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux, par G.-H. ROGER et P.-J. CADOT. — Considérations générales sur les maladies des végétaux, par P. VUILLEMIN. — Pathologie générale de l'embryon. Tératogénie, par MATHIAS DUVAL. — L'hérédité et la pathologie générale, par LE GENDRE. — Prédilection et immunité, par BOURCY. — La fatigue et le surmenage, par MARFAN. — Les Agents mécaniques, par LEJARS. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son, par LE NOIR. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante, par D'ARSONVAL. — Les Agents chimiques : les caustiques, par LE NOIR. — Les intoxications, par G.-H. ROGER.

TOME II

1 vol. grand in-8° de 940 pages avec figures dans le texte : 18 fr.

Infection, par CHARRIN. — Notions générales de morphologie bactériologique, par GUIGNARD. — Notions de chimie bactériologique, par HUGOUNENQ. — Les microbes pathogènes, par ROUX. — Le sol, l'eau et l'air, agents des maladies infectieuses, par CHANTEMESSE. — Des maladies épidémiques, par LAVERAN. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes, par RUFFER. — Les parasites, par R. BLANCHARD.

TOME III

1 vol. in-8° de plus de 1400 pages, avec figures dans le texte, publié en deux fascicules : 28 fr.

Fasc. I. — Notions générales sur la nutrition à l'état normal, par E. LAMBLING. — Les troubles préalables de la nutrition, par CH. BOUCHARD. — Les réactions nerveuses, par CH. BOUCHARD et G.-H. ROGER. — Les processus pathogéniques de deuxième ordre, par G.-H. ROGER.

Fasc. II. — Considérations préliminaires sur la physiologie et l'anatomie pathologiques, par G.-H. ROGER. — De la fièvre, par LOUIS GUINON. — L'hypothermie, par J.-F. GUYON. — Mécanisme physiologique des troubles vasculaires, par E. GLEY. — Les désordres de la circulation dans les maladies, par A. CHARRIN. — Thrombose et embolie, par A. MAYOR. — De l'inflammation, par J. COURMONT. — Anatomie pathologique générale des lésions inflammatoires, par M. LETULLE. — Les altérations anatomiques non inflammatoires, par P. LE NOIR. — Les tumeurs, par P. MENETRIER.

TOME IV

1 vol. in-8° de 719 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Evolution des maladies, par DUCAMP. — Sémiologie du sang, par A. GILBERT. — Spectroscopie du sang. Sémiologie, par A. HÉNOCQUE. — Sémiologie du cœur et des vaisseaux, par R. TRIPIER. — Sémiologie du nez et du pharynx nasal, par M. LERMOYER et M. BOULAY. — Sémiologie du larynx, par M. LERMOYER et M. BOULAY. — Sémiologie des voies respiratoires, par M. LEBRETON. — Sémiologie générale du tube digestif, par P. LE GENDRE.

TOME V

1 fort vol. in-8° de 1180 pages avec nombr. figures dans le texte : 28 fr.

Sémiologie du foie, par CHAUFFARD. — Pancréas, par X. ARNOZAN. — Analyse chimique des urines, par C. CHABRIÉ. — Analyse microscopique des urines (Histo-bactériologique), par NOEL HALLÉ. — Le rein, l'urine et l'organisme, par A. CHARRIN. — Sémiologie des organes génitaux, par PIERRE DELBET. — Sémiologie du système nerveux, par J. DEJERINE.

Sous presse : **TOME VI**

Traité d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

P. POIRIER

Professeur agrégé
à la Faculté de Médecine de Paris
Chirurgien des Hôpitaux.

A. CHARPY

Professeur d'anatomie
à la Faculté de Médecine
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

O. Amoëdo — A. Branca — B. Cunéo — Paul Delbet — P. Fredet
Glantenay — Gosset — P. Jacques — Th. Jonnesco
E. Laguesse — L. Manouvrier — A. Nicolas — Nobécourt — O. Pasteau
M. Picou — A. Prenant — H. Rieffel — Ch. Simon. — A. Soulié

5 volumes grand in-8°. *En souscription* : 150 fr.

Chaque volume est illustré de nombreuses figures en noir et en couleurs.

ÉTAT DE LA PUBLICATION AU 1^{er} JUILLET 1901

TOME PREMIER

(Volume complet.)

Embryologie; Ostéologie; Arthrologie. (Deuxième édition revue et augmentée). 1 vol. gr. in-8° avec 807 fig. en noir et en coul. 20 fr.

TOME DEUXIÈME

1^{er} Fascicule : **Myologie.** (Deuxième édition revue et augmentée).

1 vol. gr. in-8° avec 331 fig. en noir et en couleurs. 12 fr.

2^e Fascicule : **Angéiologie (Cœur et Artères).** 1 vol. gr. in-8° avec 145 fig. en noir et en couleurs. 8 fr.

3^e Fascicule : **Angéiologie (Capillaires, Veines).** 1 vol. gr. in-8° avec 75 fig. en noir et en couleurs. 6 fr.

TOME TROISIÈME

(Volume complet.)

1^{er} Fascicule : **Système nerveux (Méninges, Moelle, Encéphale).**

1 vol. gr. in-8° avec 201 fig. en noir et en couleurs. 10 fr.

2^e Fascicule : **Système nerveux (Encéphale).** Un vol. grand in-8° avec 206 fig. en noir et en couleurs. 12 fr.

3^e Fascicule : **Système nerveux (Les Nerfs. Nerfs craniens. Nerfs rachidiens).** 1 vol. gr. in-8° avec 205 fig. en noir et en coul. 12 fr.

TOME QUATRIÈME

(Volume complet.)

1^{er} Fascicule : **Tube digestif.** (Deuxième édition revue et augmentée). 1 vol. gr. in-8°, avec 201 fig. en noir et en couleurs. 12 fr.

2^e Fascicule : **Appareil respiratoire; Larynx, trachée, poumons, plèvres, thyroïde, thymus.** 1 vol. gr. in-8°, avec 121 fig. en noir et en couleurs. 6 fr.

3^e Fascicule : **Annexes du tube digestif; Dents, glandes salivaires, foie, voies biliaires, pancréas, rate. Péritoine.** 1 vol. grand in-8° avec 361 fig. en noir et en couleurs. 16 fr.

TOME CINQUIÈME

1^{er} Fascicule : **Les Organes génito-urinaires.** Appareil urinaire, appareil génital de l'homme, appareil génital de la femme.

1 fort vol. gr. in-8° avec 431 fig. en noir et en couleurs. . . 20 fr.

Il reste à publier :

Les Lymphatiques, qui termineront le tome II. Les Organes des sens, qui termineront le tome V.

Traité de Physique Biologique

publié sous la direction de MM.

D'ARSONVAL

Professeur au Collège de France
Membre de l'Institut et de l'Académie
de médecine.

GARIÉL

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées
Prof. à la Faculté de médecine de Paris
Membre de l'Académie de médecine.

CHAUVEAU

Profes. au Muséum d'histoire naturelle
Membre de l'Institut
et de l'Académie de médecine.

MAREY

Professeur au Collège de France
Membre de l'Institut
et de l'Académie de médecine.

Secrétaire de la rédaction : M. WEISS

Ingénieur des Ponts et Chaussées
Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris

3 vol. in-8° broché. En souscription jusqu'à la publication du
tome II. 60 fr.

TOME PREMIER

1 fort volume in-8°, avec 591 figures dans le texte. . 25 fr.

L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL

Dr CRITZMAN, directeur

Suite de Monographies cliniques

SUR LES QUESTIONS NOUVELLES

en Médecine, en Chirurgie et en Biologie

Chaque monographie est vendue séparément. 1 fr. 25

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 Monographies au prix à forfait et payable d'avance de 10 francs pour la France et 12 francs pour l'étranger (port compris).

RÉCENTES MONOGRAPHIES PUBLIÉES

- N° 21. **La Moelle osseuse à l'état normal et dans les infections**, par MM. H. ROGER, professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris, médec. des hôpit., et O. JOSUR, anc. inter. laur. des hôpit. de Paris.
- N° 22. **L'Entéro-colite muco-membraneuse**, par le Dr GASTON LYON, ancien chef de clinique médicale de la Faculté de Paris.
- N° 23. **L'Exploration clinique des fonctions rénales par l'élimination provoquée**, par le Dr CH. ACHARD, professeur agrégé à la Faculté de médecine, médecin de l'hôpital Tenon.
- N° 24. **L'Analgésie chirurgicale par voie rachidienne (Injections sous-arachnoïdiennes de cocaïne)**. Technique, résultats, indications, par le Dr TUFFIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, chirurgien des hôpitaux.
- N° 25. **L'Asepsie opératoire**, par PIERRE DELBET, chirurgien des hôpitaux, professeur agrégé à la Faculté de médecine, et BIGEARD, chef de clinique.
- N° 26. **Anatomie chirurgicale et médecine opératoire de l'oreille moyenne**, par AUG. BROCA, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, chirurgien des hôpitaux.
- N° 27. **Traitements modernes de l'hypertrophie de la Prostata**, par le Dr E. DESNOS, ancien interne des hôpitaux.

Maladies de l'Estomac

TRAITÉ PRATIQUE A L'USAGE DES MÉDECINS ET DES ÉTUDIANTS

Par le D^r Max EINHORN

Professeur de clinique médicale à l'École de médecine et à l'Hôpital post-graduate de New-York, médecin du Dispensaire allemand.

TRADUIT DE L'ANGLAIS

Par le D^r FERRÉOL T. LABADIE (de New-York)

1 vol. in-8° avec figures dans le texte. . . . 8 fr.

Manuel de Thérapeutique, par Fernand BERLIOZ, professeur à l'École de médecine de Grenoble, directeur du Bureau d'Hygiène et de l'Institut sérothérapique. Avec une introduction de M. Ch. BOUCHARD, professeur de pathologie et de thérapeutique générales, médecin des hôpitaux. *Quatrième édition, revue et augmentée.* 1 vol. in-16 diamant, cartonné toile, tranches rouges. 6 fr.

Leçons sur les Maladies nerveuses. Deuxième série : Hôpital Saint-Antoine, par E. BRISSAUD, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, recueillies et publiées par Henry MEIGE. 1 volume grand in-8° avec 165 figures dans le texte 15 fr.

Précis d'anatomie pathologique, par L. BARD, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Lyon, médecin de l'Hôtel-Dieu. *Deuxième édition, revue et augmentée*, avec 125 figures dans le texte. 1 volume in-16 diamant, de xii-804 pages, cartonné toile, tranches rouges 7 fr. 50

Leçons sur les maladies du sang (Clinique de l'Hôpital Saint-Antoine), par Georges HAYEM, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, recueillies par MM. E. PARMENTIER, médecin des hôpitaux, et R. BENSANDE, chef du laboratoire d'anatomie pathologique à l'hôpital Saint-Antoine. 1 vol. in-8°, broché, avec 4 planches en couleurs, par M. KARMANSKI 15 fr.

Précis d'Histologie, par Mathias DUVAL, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine. *Deuxième édition, revue et augmentée*, illustrée de 427 figures dans le texte. 1 vol. gr. in-8° de 1020 pages 18 fr.

Traité de Microbiologie, par E. DUCLAUX, membre de l'Institut de France, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut national agronomique. 1 vol. gr. in-8°.

I. Microbiologie générale. — II. Diastases, toxines et venins. — III. Fermentation alcoolique.

Chaque volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . 15 fr.

Traité des maladies chirurgicales d'origine congénitale, par le Dr E. KIRMISSON, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Trousseau, membre de la Société de Chirurgie. 1 volume grand in-8° avec 311 figures dans le texte et 2 planches en couleurs. 15 fr.

Manuel de Pathologie externe, par MM. RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOUILLY, professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux. Édition complète illustrée de 720 figures. 4 volumes in-8°. 40 fr.
Chaque volume est vendu séparément. 10 fr.

Cliniques chirurgicales de l'Hôtel-Dieu, par Simon DUPLAY, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, chirurgien de l'Hôtel-Dieu, recueillies et publiées par les Drs M. CAZIN, chef de clinique chirurgicale à l'Hôtel-Dieu, et S. CLADO, chef des travaux gynécologiques. *Troisième série.* 1 vol. gr. in-8° avec fig. 8 fr.

Éléments de Chimie physiologique, par Maurice ARTHUS, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg. *Troisième édition revue et augmentée.* 1 vol. in-16, avec fig. dans le texte, cartonné toile, tr. rouges . . 4 fr.

Manuel d'Anatomie microscopique et d'Histologie, par P.-E. LAUNOIS, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Tenon. Préface de M. Mathias DUVAL, professeur d'Histologie à la Faculté de Paris, membre de l'Académie de médecine. *Deuxième édition entièrement refondue.* 1 vol. in-16 diamant, cartonné toile avec 261 figures dans le texte . . . 8 fr.

Manuel de Pathologie interne, par Georges DIEULAFOY, professeur de Clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'Hôtel-Dieu, membre de l'Académie de médecine. *Troisième édition entièrement refondue et considérablement augmentée.* 4 vol. in-16 diamant, avec figures en noir et en couleurs, cartonnés à l'anglaise, tranches rouges. 28 fr.

Un Progrès de l'Hydrothérapie

EXAMEN ET CRITIQUE DES SYSTÈMES

DE PRIESSNITZ ET DE KNEIPP

Exposé fait pour la première fois d'après les documents authentiques

Par le Dr Alfred BAUMGARTEN

Directeur de l'Établissement de Wörishofen

TRADUCTION FRANÇAISE PAR LE Dr Ernest BONNAYMÉ, DE LYON

1 vol. in-8° broché. 6 fr.

Bibliothèque

d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,
Inspecteur général des Services sanitaires.

*Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges,
et est vendu séparément : 4 fr.*

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

L'hygiène thérapeutique s'appuie directement sur la pathogénie ; elle doit en être la conclusion logique et naturelle. La genèse des maladies sera donc étudiée tout d'abord. On se préoccupera moins d'être absolument complet que d'être clair. On ne cherchera pas à tracer un historique savant, à faire preuve de brillante érudition, à encombrer le texte de citations bibliographiques. On s'efforcera de n'exposer que les données importantes de pathogénie et d'hygiène thérapeutique et à les mettre en lumière.

VOLUMES PARUS

L'Hygiène du Goutteux, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène de l'Obèse, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène des Asthmatiques, par E. BRISSAUD, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

L'Hygiène du Syphilitique, par H. BOURGES, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.

Hygiène et thérapeutique thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

Les Cures thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène du Neurasthénique, par le professeur PROUST et G. BALLEZ, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. (*Deuxième édition.*)

L'Hygiène des Albuminuriques, par le Dr SPRINGER, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.

L'Hygiène du Tuberculeux, par le Dr CHUQUET, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du Dr DAREMBERG, membre correspondant de l'Académie de médecine.

Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche, par le Dr CRUET, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur LANNELONGUS, membre de l'Institut.

Hygiène des maladies du Cœur, par le Dr VAQUEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur POTAIN.

Hygiène du Diabétique, par A. PROUST et A. MATHIEU.

L'Hygiène du Dyspeptique, par le Dr LINOSSIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, membre correspondant de l'Académie de médecine, médecin à Vichy.

Traité

DE

Chimie industrielle

Par R. WAGNER et F. FISCHER

QUATRIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

Rédigée d'après la quinzième édition allemande

par le D^r L. GAUTIER

2 vol. grand in-8° avec de nombreuses figures dans le texte

En souscription. 30 fr.

Dans cette quatrième édition, l'ouvrage a subi un remaniement si complet et si profond qu'on peut le considérer comme un livre nouveau, absolument au niveau des progrès de la science et répondant de la manière la plus complète aux besoins de l'industrie chimique actuelle. Tous les perfectionnements de la chimie technologique y sont exposés avec tous les développements qu'ils comportent et afin de rendre encore plus facile l'intelligence du texte, de nombreuses figures nouvelles ont été introduites.

Ainsi refondue et mise au courant, nous espérons que la nouvelle édition française de la *Chimie industrielle* recevra de la part du public un accueil aussi favorable que celui qui a été fait aux éditions précédentes.

Charles Gerhardt. * *Sa vie, son Œuvre, sa Correspondance* (1816-1856). Document d'histoire de la Chimie, par MM. Édouard Grimaud, de l'Institut et Charles Gerhardt, ingénieur. 1 vol. in-8° de XI-595 p. avec portrait. 15 fr.

Le Constructeur, principes, formules, tracés, tables et renseignements pour l'établissement des *projets de machines* à l'usage des ingénieurs, constructeurs, architectes, mécaniciens, etc., par F. Reuleaux. *Troisième édition française*, par A. Debize, ingénieur des manufactures de l'Etat. 1 volume in-8° avec 184 figures. 30 fr.

Traité d'analyse chimique qualitative, par R. Frésenius. Traité des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, du sol, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale. *Neuvième édition française* d'après la 16^e édition allemande, par L. Gautier. 1 vol. in-8° avec grav. et un tableau chromolithographique. 7 fr.

Traité d'analyse chimique quantitative, par R. Frésenius. Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, analyse par les liqueurs titrées, analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des sols, des engrais, des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres, alcalimétrie, chlorométrie, etc. *Septième édition française*, traduite sur la 6^e édition allemande, par L. Gautier. 1 vol. in-8° avec 251 grav. dans le-texte . . . 16 fr.

Traité d'Analyse chimique QUANTITATIVE PAR ÉLECTROLYSE

Par **J. RIBAN**

Professeur chargé du cours d'analyse chimique
et maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Université de Paris.

1 vol. grand in-8°, avec 96 figures dans le texte. 9 fr.

Manuel pratique de l'Analyse des Alcools ET DES SPIRITUEUX

PAR

Charles GIRARD

Directeur du Laboratoire municipal
de la Ville de Paris.

Lucien CUNIASSE

Chimiste-expert
de la Ville de Paris.

1 volume in-8° avec figures et tableaux dans le texte. Relié toile. 7 fr.

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON
(1883-1899)

Chimie végétale et agricole

PAR

M. BERTHELOT

Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences,
Professeur au Collège de France.

4 volumes in-8° avec figures dans le texte 36 fr.

Précis de Chimie analytique

Analyse qualitative, Analyse quantitative par liqueurs titrées, Analyse des gaz, Analyse organique élémentaire, Analyses et Dosages relatifs à la Chimie agricole, Analyse des vins, Essais des principaux minerais.

Par **J.-A. MULLER**

Docteur ès sciences, Professeur à l'École supérieure des sciences d'Alger.

1 volume in-12, broché 3 fr.

Formulaire de l'Électricien

Par **E. HOSPITALIER**

Ingénieur des Arts et Manufactures, professeur à l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles, rédacteur en chef de l'*Industrie électrique*

18^e ANNÉE (1900-1901)

4 vol. in-16 avec figures dans le texte, Cartonné toile, 6 fr.

STATIONS HYDROMINÉRALES CLIMATÉRIQUES ET MARITIMES DE LA FRANCE

OUVRAGE RÉDIGÉ PAR LA SOCIÉTÉ D'HYDROLOGIE MÉDICALE DE PARIS

1 vol. in-8^o avec de nombreuses figures et une carte hors texte.
Relié toile, 5 fr.

PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "

Recettes et Procédés utiles, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. Neuvième édition.

Recettes et Procédés utiles. Deuxième série : **La Science pratique**, par Gaston TISSANDIER. Cinquième édition, avec figures dans le texte.

Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. Troisième série, par Gaston TISSANDIER. Quatrième édition, avec 91 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Quatrième série, par Gaston TISSANDIER. Troisième édition, avec 38 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Cinquième série, par J. LAFARGUE, secrétaire de la rédaction de *la Nature*. Avec figures dans le texte.

Chacun de ces volumes in-18 est vendu séparément

Broché 2 fr. 25 | Cartonné toile 3 fr.

La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire, par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. Septième édition des *Récréations scientifiques*. Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon). Un volume in-8^o avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

OUVRAGES DE M. A. DE LAPPARENT

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

TRAITÉ DE GÉOLOGIE

QUATRIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

3 vol. grand in-8°, avec nomb. fig. cartes et croquis . . . 35 fr.

- Abrégé de géologie.** *Quatrième édition, entièrement refondue.* 1 vol. in-16 de VIII-299 pages avec 141 gravures et une carte géologique de la France en chromolithographie, cartonné toile 3 fr.
- Notions générales sur l'écorce terrestre.** 1 vol. in-16 de 156 pages avec 33 figures, broché. 1 fr. 20
- La géologie en chemin de fer.** Description géologique du Bassin parisien et des régions adjacentes (Bretagne aux Vosges. — Belgique à Auvergne). 1 vol. in-18 de 608 pages, avec 3 cartes chromolithographiées, cartonné toile. 7 fr. 50
- Cours de minéralogie.** *Troisième édition, revue et augmentée.* 1 vol. grand in-8° de XX-703 pages avec 619 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée. 15 fr.
- Précis de minéralogie.** *Troisième édition, revue et augmentée.* 1 vol. in-16 de XII-398 pages avec 233 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée, cartonné toile. 5 fr.
- Leçons de géographie physique.** *Deuxième édition, revue et augmentée.* 1 vol. grand in-8° de XVI-718 pages avec 162 figures dans le texte et une planche en couleurs. 12 fr.
- Le siècle du Fer.** 1 vol. in-18 de 360 pages, broché 2 fr. 50

Guides du Touriste, du Naturaliste et de l'Archéologue

publiés sous la direction de M. Marcellin BOULE

- Le Cantal**, par Marcellin BOULE, docteur ès sciences, Louis FARGES, archviste-paléographe. 1 volume in-16 avec 85 dessins et photographies, et 2 cartes en coul., relié toile anglaise. 4 fr. 50
- La Lozère**, par Ernest CORD, ingénieur-agronome, Gustave CORD, docteur en droit, avec la collaboration de M. Armand VIRÉ, docteur ès sciences. 1 vol. in-16 avec 87 dessins et photographies et cartes en couleurs. 4 fr. 50
- Le Puy-de-Dôme et Vichy**, par Marcellin BOULE, docteur ès sciences, Ph. GLANGEAUD, maître de conférences à l'Université de Clermont, G. ROUCHON, archiviste du Puy-de-Dôme, A. VERNIÈRE, ancien président de l'Académie de Clermont. 1 vol. in-16, avec 109 dessins ou photographies et 3 cartes en couleur. Cartonné toile. 4 fr. 50

En préparation : La Haute-Savoie.

Traité de Zoologie

Par Edmond PERRIER

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine,
 Directeur du Muséum d'Histoire Naturelle.

FASCICULE I : Zoologie générale. 1 vol. gr. in-8° de 412 p. avec 458 figures dans le texte.	12 fr.
FASCICULE II : Protozoaires et Phytozoaires. 1 vol. gr. in-8° de 452 p., avec 213 figures.	10 fr.
FASCICULE III : Arthropodes. 1 vol. gr. in-8° de 480 pages, avec 278 figures.	8 fr.
Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol. in-8° de 1344 pages, avec 930 figures.	
FASCICULE IV : Vers et Mollusques. 1 vol. gr. in-8° de 792 pages, avec 566 figures dans le texte.	30 fr.
FASCICULE V : Amphioxus, Tuniciers. 1 vol. gr. in-8° de 221 pages, avec 97 figures dans le texte.	16 fr.
FASCICULE VI : Vertébrés. (<i>Sous presse</i>).	6 fr.

Cours préparatoire au Certificat d'Études Physiques,
 Chimiques et Naturelles (P. C. N.)

Cours élémentaire de Zoologie

Par Rémy PERRIER

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
 Chargé du Cours de Zoologie

Pour le certificat d'études physiques, chimiques et naturelles.

1 vol. in-8° avec 693 figures. Relié toile : 10 fr.

Traité de Manipulations de Physique

Par B.-C. DAMIEN

Professeur de Physique à la Faculté des sciences de Lille.

et R. PAILLOT

Agrégé, chef des travaux pratiques de Physique à la Faculté des sciences de Lille.

1 volume in-8° avec 216 figures dans le texte. 7 fr.

Éléments de Chimie Organique et de Chimie Biologique

Par W. ŒCHSNER DE CONINCK

Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier, Membre de la Société de Biologie, Lauréat de l'Académie de médecine et de l'Académie des sciences.

1 volume in-16 2 fr.

Éléments de Chimie des Métaux

A L'USAGE DU COURS PRÉPARATOIRE AU CERTIFICAT D'ÉTUDES P.C.N.

Par le Professeur W. ŒCHSNER DE CONINCK

Membre de la Société de Biologie, lauréat de l'Académie de Médecine
 et de l'Académie des Sciences.

1 volume in-16 2 fr.

LA GÉOGRAPHIE

BULLETIN

DE LA

Société de Géographie

PUBLIÉ TOUS LES MOIS PAR

LE BARON HULOT, Secrétaire général de la Société

ET

M. CHARLES RABOT, Secrétaire de la Rédaction

**ABONNEMENT ANNUEL : PARIS : 24 fr. — DÉPARTEMENTS : 26 fr.
ÉTRANGER : 28 fr. — Prix du numéro : 2 fr. 50**

Chaque numéro, du format grand in-8°, composé de 80 pages et accompagné de cartes et de gravures nombreuses, comprend des mémoires, une chronique, une bibliographie et le compte rendu des séances de la Société de Géographie. La nouvelle publication n'est pas seulement un recueil de recits de voyages pittoresques, mais d'observations et de renseignements scientifiques.

La chronique rédigée par des spécialistes pour chaque partie du monde fait connaître, dans le plus bref délai, toutes les nouvelles reçues des voyageurs en mission par la Société de Géographie, et présente un résumé des renseignements fournis par les publications étrangères : elle constitue, en un mot, un résumé du *mouvement géographique* pour chaque mois.

La Nature

REVUE ILLUSTRÉE

des sciences et de leurs applications aux arts et à l'industrie

DIRECTEUR : **Henri de PARVILLE**

**Abonnement annuel : Paris : 20 fr. — Départements : 25 fr. —
Union postal : 26 fr.**

**Abonnement de six mois : Paris : 10 fr. — Départements : 12 fr. 50.
— Union postale : 13 fr.**

Fondée en 1873 par GASTON TISSANDIER, la *Nature* est aujourd'hui le plus important des journaux de vulgarisation scientifique par le nombre de ses abonnés, par la valeur de sa rédaction et par la sûreté de ses informations. Elle doit ce succès à la façon dont elle présente la science à ses lecteurs en lui ôtant son côté aride tout en lui laissant son côté exact; à ce qu'elle intéresse les savants et les érudits aussi bien que les jeunes gens et les personnes peu familiarisées avec les ouvrages techniques; à ce qu'elle ne laisse, enfin, rien échapper de ce qui se fait ou se dit de neuf dans le domaine des découvertes qui trouvent chaque jour des applications nouvelles et modifient sans cesse les conditions de notre vie.

Paris. — L. MARÉTHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 21783.