

# **LES HUILES ET GRAISSES**

**D'ORIGINE ANIMALE**

665  
FR  
LABORATOIRE  
DE  
CHIMIE & BACTÉRIOLOGIE  
LES

# HUILES & GRAISSES

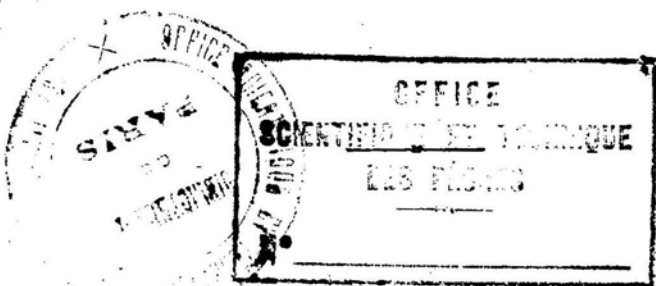
D'ORIGINE ANIMALE

PAR

J. FRITSCH

INGÉNIEUR-CHIMISTE  
LAURÉAT DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT

Avec 28 figures dans le texte



PARIS

LIBRAIRIE GÉNÉRALE SCIENTIFIQUE & INDUSTRIELLE  
H. DESFORGES

29, Quai des Grands-Augustins, 29

—  
1907



E K 345

# LES HUILES ET GRAISSES

## D'ORIGINE ANIMALE

---

### CHAPITRE PREMIER

#### LES CORPS GRAS. — LEURS PRINCIPAUX ÉLÉMENTS

---

#### LES CORPS GRAS D'ORIGINE ANIMALE

*Les graisses animales* sont contenues dans tous les tissus et organes des animaux. La matière grasse est renfermée dans des cellules spéciales qui forment parfois de grandes accumulations. Le chyle et le lait en renferment aussi une quantité importante. Les chairs musculaires, par contre, en sont complètement dépourvues. La graisse se fixe de préférence sous la peau, dans les cavités oculaires, dans la région du cœur, dans les entrailles, les rognons et les os. C'est même la moelle des os qui en renferme le plus (96 %); vient ensuite le tissu adipeux (82,7 %). Le sang n'en contient que 0,4 %. Dans le corps de l'animal la graisse est toujours liquide et huileuse; dès qu'elle arrive au contact de l'air, elle se solidifie. C'est pourquoi les huiles animales liquides sont peu nombreuses, quelques poissons seulement fournissent des quantités importantes d'huile liquide à la température de 15° C.

D'après la théorie ancienne, la graisse animale se forme des hydrates de carbone que les êtres animés absorbent avec leur nourriture. D'après la théorie moderne, elle proviendrait des matières albuminoïdes par suite de leur transformation en acide carbonique, eau, urée, etc., par oxydation dans le processus migratoire dans le corps de l'animal.

Cette question cependant ne paraît pas encore complètement élucidée. Meissel et Strohmer ont prouvé que, même en supposant digérée toute la matière grasse contenue dans les aliments et transformée en graisse, il se forme sept à huit fois plus de graisse avec les matières hydrocarbonées. On ignore d'ailleurs comment se comporte dans l'organisme la matière grasse que l'homme et les animaux absorbent dans leurs aliments. Suivant les uns, elle serait résorbée sous forme d'émulsion dans l'intestin grêle, d'après d'autres elle se décomposerait en glycérine et acides gras. Ceux-ci paraissent être résorbés directement et retransformés ensuite synthétiquement en graisse.

#### COMPOSITION CHIMIQUE DES CORPS GRAS

Les corps gras sont des éthers composés ou glycérides tertiaires formés par la glycérine et divers acides gras à teneur élevée en carbone. Les glycérides les plus répandus sont ceux des acides stéarique, palmitique et oléique. Ces glycérides sont souvent mélangés dans un même corps gras ; de la proportion où ils s'y trouvent associés dépend sa consistance. Ainsi, les glycérides des acides stéarique et palmitique sont solides, celui de l'acide oléique est liquide et possède la propriété de dissoudre une certaine quantité des deux premiers à la température ordinaire. Dans les graisses solides, c'est le glycéride des acides stéarique et palmitique qui prédomine ; dans les huiles et les graisses liquides, c'est celui de l'acide oléique. La solidification des graisses et celle

des huiles à basse température résultent de la précipitation des graisses solides de leur dissolvant liquide.

### ÉTUDE DES ÉLÉMENTS DES CORPS GRAS

La plupart des corps gras sont des glycérides des acides palmitique, stéarique et oléique. On y trouve parfois d'autres acides en faible quantité que nous signalerons dans la description des graisses qui les contiennent.

**I. Acide palmitique.**  $C^{16}H^{32}O^2$ . Poids moléculaire, 256. — *Préparation.* — L'acide palmitique se trouve avec l'acide stéarique dans presque toutes les graisses solides. On le rencontre notamment en grande proportion, soit à l'état libre, soit comme glycéride dans l'huile de palme où il est accompagné de quelques autres matières grasses en faible quantité. C'est pourquoi on choisit de préférence l'huile de palme pour isoler cet acide. A cet effet, on fait bouillir l'huile avec une lessive de soude de concentration moyenne, jusqu'à ce que toute la matière grasse soit transformée en un liquide de consistance légèrement gélatineuse. Dans cette opération, l'huile est décomposée en glycérine et acides gras, ceux-ci se combinent avec la soude : la matière grasse est saponifiée. A la solution de savon encore chaude on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction fortement acide, pour décomposer le sel de soude et en séparer les acides gras. Après refroidissement du liquide, l'acide palmitique solidifié surnage le liquide ; on le sépare de ce dernier, on le lave à l'eau, on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant et l'y laisse cristalliser. Quand la cristallisation est achevée on sépare les cristaux de la liqueur mère qui se compose principalement d'acide oléique, on les fait recristalliser dans l'alcool à plusieurs reprises.

En employant de l'huile de palme de bonne qualité on aura chance d'obtenir ainsi l'acide palmitique à l'état chimi-

quement pur, ou tout au moins exempt d'acides oléique, myristique et laurique. Mais on réussit difficilement à le débarrasser complètement des acides stéarique et arachidique, et en général des acides dont la teneur en carbone est plus élevée. L'acide palmitique à son tour est moins soluble dans l'alcool que les acides moins riches en carbone.

Le meilleur critérium de la pureté des différents acides gras est leur point de fusion, qui est d'autant plus élevé qu'ils contiennent plus de carbone. Ce fait concorde également avec la solubilité dans l'alcool.

L'acide palmitique fond à 62°. On détermine le point de fusion pour chaque cristallisation dans l'alcool, et on fait recristalliser aussi longtemps qu'il est nécessaire pour atteindre le point de fusion ci-dessus, c'est-à-dire jusqu'à ce que tous les acides fondant à des températures plus basses soient dissous dans la liqueur mère.

On a alors l'acide palmitique accompagné d'un peu d'acide stéarique, et peut-être d'acide arachidique, de traces d'acides myristique et laurique qu'on n'arrive jamais à éliminer complètement par la cristallisation seule. Pour obtenir l'acide palmitique chimiquement pur, on emploie le procédé de la précipitation fractionnée.

*Propriétés.* — L'acide palmitique forme des cristaux blancs en forme de paillettes, très ténus, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Sa solution rougit le papier de tournesol; il distille sans se décomposer si l'on chauffe avec précaution; les vapeurs qu'il forme sous la pression ordinaire ont une température comprise entre 339 et 356°. Il bout à 268°3 sous une pression de 100 millimètres. La densité de l'acide liquide est de 0,8527 à la température de fusion.

En chauffant l'acide palmitique avec de la glycérine en excès pendant 24 heures à 200° on obtient la *monopalmitine*.

On obtient la *dipalmitine* en chauffant l'acide palmitique en excès avec de la glycérine pendant 114 heures à 100°, ou

encore en chauffant de la monopalmitine avec de l'acide palmitique à 260°.

Enfin, en chauffant de la monopalmitine avec un grand excès d'acide palmitique pendant 8 heures à 250°, on obtient la *tripalmitine*.

L'acide palmitique forme avec les bases des sels, parmi lesquels ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et cristallisables dans ce dernier.

**II. Acide stéarique.**  $C^{18} H^{36} O^2$ . Poids moléculaire, 284.  
— On le trouve en grande quantité dans la graisse de bœuf et de mouton, d'où on peut l'extraire par saponification. Mais on le prépare le plus souvent en partant de l'acide stéarique industriel, mélangé de plus ou moins de palmitine. On le fait bouillir avec une lessive de soude pour saponifier complètement les graisses qui peuvent y être mélangées, on décompose le savon par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le produit dans l'alcool jusqu'à ce que les acides à faible teneur en carbone aient passé dans la solution mère. Pour séparer les derniers restes d'acide palmitique, on traite la solution alcoolique avec de l'acétate de magnésie alcoolique. Les premières portions du précipité qu'on obtient alors contiennent de l'acide stéarique pur ; seules, les dernières peuvent encore contenir de l'acide palmitique. L'acide stéarique fond à 69°2.

Il est plus facile d'obtenir l'acide stéarique pur en partant du beurre de Shee (ou de Cée) contenu dans les fruits de *Bassia-Parkii*, cette graisse se composant uniquement des glycérides des acides stéarique et oléique.

*Propriétés.* — L'acide stéarique est analogue à l'acide palmitique dans toutes ses propriétés et ses combinaisons. Il se sépare de sa solution alcoolique sous forme de cristaux blancs nacrés qui sont insolubles dans l'eau et moins solubles dans l'alcool que l'acide palmitique. En se solidifiant, il forme une masse cristalline à cassure écailleuse. Au mo-

ment d'entrer en fusion, il se dilate considérablement, et se contracte de même en se solidifiant, au point que les blocs de stéarine paraissent poreux et remplis de trous tubulaires. Cette particularité le rend impropre à la fabrication des bougies. En le chauffant avec précaution dans une cornue on peut le distiller sans le modifier ; mais si on donne un chauffage trop fort, il se combure et donne du charbon et des produits volatils.

Le point de fusion des mélanges d'acides gras solides ne représente pas, comme on pourrait le supposer, la moyenne des points de fusion des éléments qui composent ces mélanges ; il s'en écarte considérablement et peut même être inférieur à celui du composant qui a le point de fusion le moins élevé. Ainsi, tandis que l'acide stéarique fond à  $69^{\circ}2$  et l'acide palmitique à  $62^{\circ}$ , le point de fusion d'un mélange composé de parties égales d'acides stéarique et palmitique est de  $56^{\circ}6$ . Un mélange composé de 30 parties d'acide palmitique ( $62^{\circ}$ ) et de 70 parties d'acide myristique ( $53^{\circ}8$ ) fond à  $46^{\circ}2$ . Si à 20 parties de ce mélange on ajoute encore 4 parties d'acide stéarique ( $69^{\circ}2$ ), le point de fusion, loin de s'élever, tombe à  $43^{\circ}8$ .

Heintz a publié de nombreuses observations sur les points de fusion des mélanges d'acides gras ; nous n'en retiendrons que celles relatives aux acides stéarique, palmitique, et myristique.

*Mélange d'acides stéarique et palmitique*

|           |                      |         |                              | Degrés C. |      |
|-----------|----------------------|---------|------------------------------|-----------|------|
| 100 part. | d'acide stéarique et | 0 part. | d'acide palmitique fondent à | 69,2      |      |
| 90        | »                    | 10      | »                            | »         | 67,3 |
| 80        | »                    | 20      | »                            | »         | 65,3 |
| 70        | »                    | 30      | »                            | »         | 62,9 |
| 60        | »                    | 40      | »                            | »         | 60,3 |
| 50        | »                    | 50      | »                            | »         | 56,6 |
| 40        | »                    | 60      | »                            | »         | 56,3 |
| 35        | »                    | 65      | »                            | »         | 55,6 |
| 32,5      | »                    | 67,5    | »                            | »         | 55,2 |
| 30        | »                    | 70      | »                            | »         | 55,1 |
| 20        | »                    | 80      | »                            | »         | 57,5 |
| 10        | »                    | 90      | »                            | »         | 60,1 |
| 0         | »                    | 100     | »                            | »         | 62,0 |

*Acides palmitique et myristique*

Degrés C

| 100 part. d'acide palmitique et | 0 part. d'acide myristique | fondent à | Degrés C |
|---------------------------------|----------------------------|-----------|----------|
| 95                              | 5                          | »         | 61,1     |
| 90                              | 10                         | »         | 60,1     |
| 80                              | 20                         | »         | 58,0     |
| 70                              | 30                         | »         | 54,9     |
| 60                              | 40                         | »         | 51,5     |
| 50                              | 50                         | »         | 47,8     |
| 40                              | 60                         | »         | 47,0     |
| 35                              | 65                         | »         | 46,5     |
| 32,5                            | 67,5                       | »         | 46,2     |
| 30                              | 70                         | »         | 46,2     |
| 20                              | 80                         | »         | 49,5     |
| 10                              | 90                         | »         | 51,8     |
| 1                               | 100                        | »         | 53,8     |

*Acides stéarique et myristique*

Degrés C

| 0 part. d'acide stéarique et | 100 part. d'acide myristique | fondent à | Degrés C |
|------------------------------|------------------------------|-----------|----------|
| 10                           | 90                           | »         | 51,7     |
| 20                           | 80                           | »         | 47,8     |
| 30                           | 70                           | »         | 48,2     |
| 40                           | 60                           | »         | 50,4     |
| 50                           | 50                           | »         | 54,5     |
| 60                           | 40                           | »         | 59,8     |
| 70                           | 30                           | »         | 62,8     |
| 80                           | 20                           | »         | 65,0     |
| 90                           | 10                           | »         | 67,1     |
| 100                          | 0                            | »         | 69,2     |

**III. Acide oléique,  $C^{18} H^{34} O^2$ . Poids moléculaire, 282.**

— Cet acide est contenu dans presque toutes les matières grasses, mais principalement dans les huiles liquides. On l'obtient en grandes quantités comme produit secondaire dans la fabrication de l'acide stéarique. On l'extrait des huiles non siccatives, telles que les huiles d'olive, d'amande, ou encore de l'acide oléique du commerce. A cet effet, on saponifie les huiles, on décompose le liquide savonneux avec de l'acide chlorhydrique, et on sépare les acides gras de la glycérine par lavage. On obtient ainsi de l'acide oléique brut contenant encore des proportions plus ou moins



grandes d'acides stéarique et palmitique, des matières colorantes et des produits d'oxydation de l'acide oléique. Pour éliminer les acides stéarique et palmitique, on met la solution en digestion avec du bioxyde de plomb à 100° : ces deux acides se combinent en premier lieu avec l'oxyde métallique, tandis que l'acide oléique se combine beaucoup plus lentement. Par suite, si l'on emploie une quantité d'oxyde de plomb insuffisante pour neutraliser la solution, les acides stéarique et palmitique se combinent seuls, tandis que l'acide oléique reste en solution. On ajoute au mélange de l'éther froid, il dissout l'acide oléique libre et le peu d'oléate de plomb qui s'est formé ; les deux autres oléates y sont insolubles. On filtre la solution éthérée, on ajoute au filtrat de l'acide chlorhydrique dilué qui décompose l'oléate du plomb et se combine avec le métal pour former du chlorure plombique. Celui-ci se précipite dans la couche aqueuse sous forme de cristaux difficilement solubles, tandis que l'acide reste dissous dans l'éther dont on le sépare par distillation.

Pour éliminer les matières colorantes et les produits d'oxydation, on fait dissoudre l'acide oléique obtenu dans de l'ammoniaque diluée dans l'eau, on ajoute du chlorure de baryum qui se combine avec le corps gras pour former de l'oléate de baryte ; celui-ci, lavé à l'eau et séché, est mis en digestion avec de l'alcool. Comme il est peu soluble à chaud dans ce dissolvant, il se précipite complètement après refroidissement. C'est pourquoi on remet en digestion dans l'alcool à plusieurs reprises en chauffant, sans toutefois porter à l'ébullition, car le sel de baryte fond dans l'alcool bouillant et se transforme en une masse gluante qu'il est ensuite difficile de dissoudre. On fait recristalliser les cristaux encore une ou deux fois dans l'alcool, finalement on les additionne d'acide tartrique à une température de 8-10° : l'acide oléique se rassemble alors à la surface sous forme d'un liquide incolore, huileux. On le débarrasse de l'acide tartrique adhérent par lavage à l'eau.

*Propriétés.* — L'acide oléique pur se solidifie au froid et forme une belle masse blanche, cristalline, qui reste encore solide à une température de  $14^{\circ}$ . Il est insipide et inodore, et n'accuse pas de réaction acide à l'état pur, même en solution alcoolique. Il distille dans le vide sans se décomposer; à l'état cristallisé il est inaltérable à l'air; à l'état liquide il absorbe une importante quantité d'oxygène à  $10^{\circ}$ , se colore et laisse en se refroidissant une certaine portion de liquide à réaction acide, non solidifiable. A  $15^{\circ}$  il absorbe 20 fois son volume d'oxygène en 15 jours. Il brunit fortement sous l'action de la chaleur et finalement il se décompose en acide carbonique, vapeur d'eau et carbures d'hydrogène. Distillé avec précaution, il fournit un liquide composé principalement d'acides gras saturés; acides acétique, caprique, caprylique et une certaine quantité d'acide sébacique  $C^8 H^{16} (COO H)^2$  qui, en se refroidissant, forme des cristaux analogues à ceux de l'acide benzoïque. La formation d'acide sébacique est une caractéristique des matières grasses contenant de l'acide oléique, de sorte que la présence ou l'absence de cet acide renseigne sur la nature de l'huile.

L'acide oléique distille sans se décomposer avec un courant de vapeur surchauffée dont la température ne dépasse pas  $250^{\circ}$ ; au-dessus de cette température il se décompose en acides divers, huileux ou solides. La partie huileuse ne peut être transformée en acide élaïdique par l'acide hypoazotique.

La solubilité de l'oléate de plomb est caractéristique pour l'acide oléique. Un mélange d'acide oléique et d'acide gras saturés peut être séparé en ses éléments par précipitation des acides en solution alcoolique au moyen d'une dissolution alcoolique d'acétate de plomb et extraction par l'éther des sels de plomb séchés.

Les oléates alcalins, mélangés avec les stéarates et les palmitates, constituent des *savons*. Ceux-ci sont d'autant

plus mous qu'ils contiennent plus d'oléates de potasse, et d'autant plus durs qu'ils sont plus riches en stéarates et palmitates de soude.

L'acide oléique peut être transformé en ses isomères *l'acide isooléique* auquel nous ne nous arrêterons pas, et *l'acide élaïdique* qui présente de l'intérêt.

On obtient l'acide élaïdique en faisant agir de l'acide hypoazotique sur l'acide oléique liquide. Toutes les matières grasses liquides qui contiennent de l'acide oléique se transforment en leur glycéride correspondant, *l'élaïdine*, qui est solide. Les graisses liquides, au contraire, qui ne contiennent pas d'acide oléique, telles que les huiles siccatives (huiles de lin, de pavot, de chanvre, etc.), ne donnent pas la modification élaïdique. Ce moyen permet de distinguer les huiles siccatives des non-siccatives.

Pour préparer l'acide élaïdique, on introduit de l'acide hypoazotique dans l'acide oléique pur et au bout de 3 minutes on laisse refroidir. Le liquide se solidifie dans l'espace d'une demi-heure en une masse cristalline à grosses écailles qu'on lave à l'eau chaude; on les fait dissoudre ensuite dans un peu d'alcool bouillant et on les y laisse cristalliser.

L'acide élaïdique pur forme de beaux cristaux blancs qui fondent à 44° et accusent une réaction acide en solution alcoolique. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il distille sans se décomposer quand on chauffe avec précaution et qu'on opère sur de petites quantités à la fois. Chauffé fortement il se décompose en produits divers, mais ne fournit pas d'acide sébacique, contrairement à ce qui a lieu pour l'acide oléique. Avec l'hydrate de chaux il se comporte comme ce dernier.

#### SUBSTANCES DIVERSES CONTENUES DANS LES MATIÈRES GRASSES

Quoique les matières grasses se composent en majeure partie de graisses neutres ou triglycérides, on y trouve aussi

des matières étrangères provenant soit des matières premières, soit de transformations spontanées des graisses. Nous allons en dire quelques mots.

1° *Acides gras libres*. — Normalement, les corps gras fraîchement extraits du corps de l'animal ne contiennent que des proportions minimales d'acides gras libres. Mais, les matières grasses s'altèrent avec le temps, surtout quand elles contiennent de l'eau et des matières albuminoïdes ; il s'y forme alors des acides gras libres en quantité plus ou moins grande, suivant le degré d'altération.

2° *Matières colorantes*. — A l'état chimiquement pur, les huiles et les graisses sont incolores. Telles qu'elles sont produites industriellement, les huiles sont jaunâtres ; quelques-unes varient du jaune foncé au brun. La coloration est due à la présence de matières empruntées au corps de l'animal.

3° *Matières odorantes*. — A l'état frais, la plupart des graisses animales possèdent une odeur qui n'a rien de désagréable. Certaines huiles de poissons font exception à cette règle. Mais les graisses vieilles dégagent une odeur de rance très désagréable (graisse de vieux os, etc.).

4° *Cholestérine*. — La cholestérine se rencontre aussi bien dans l'organisme animal que dans les graines des végétaux. Elle n'est pas identique dans les deux cas, mais forme deux produits isomères. Celle des végétaux est appelée *phytostérine*. Les deux produits se distinguent par leur point de fusion et la forme de leurs cristaux. La cholestérine fond à 146° ; sa solution saturée à chaud se concrète en se refroidissant en un liquide épais et cristallin ; la phytostérine forme des aiguilles solides, assez grandes, qui fondent à 132-134°. L'une et l'autre accusent des réactions colorantes si on les dissout dans le chloroforme et y ajoute de l'acide sulfurique : la solution se colore successivement en jaune brun, en rouge sang, et ensuite en rouge cerise, puis en pourpre. Les solutions de l'une et

de l'autre font dévier à gauche le plan de la lumière polarisée.

Schulze a trouvé dans les graisses animales, notamment dans le suint de laine, un troisième isomère, l'*ischolesterine*, qui n'accuse pas la réaction sulfurique et est optiquement inactive. Enfin, on a encore identifié deux autres isomères qui sont la *paracholesterine* (extraite de *Aethalium septicum*) qui se distingue de la phytostérine par sa déviation polarimétrique un peu plus faible, et la *caulostérine* (extraite des germes et des racines de lupin étiolé) qui se distingue de tous les corps de ce groupe par son point de fusion qui est compris entre 158 et 159°.

#### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES CORPS GRAS

*Action de la chaleur.* — Tous les corps gras peuvent être chauffés, à l'abri de l'air, à une température de 250° C sans se décomposer. Si on les chauffe à une température plus élevée, ils prennent une teinte foncée, et dégagent des vapeurs âcres et suffocantes : il se forme de l'acroléine  $C^3H^4O$ , et le produit de la distillation contient différents acides gras, de l'acide sébacique, des hydrocarbures liquides et solides. L'apparence d'ébullition qu'on remarque dans les huiles à une température élevée est déterminée par la formation de produits volatils résultant de la décomposition de la matière.

Si l'on met une matière grasse quelconque dans un vase chauffé au rouge, elle se décompose instantanément. Elle dégage d'abord des hydrocarbures gazeux, qui brûlent avec une flamme très claire. C'est sur cette décomposition qu'est basée la fabrication du gaz à l'huile.

Si l'on chauffe de la matière grasse avec de l'eau à une température de 200° C, ou si l'on fait passer de la vapeur à 300° C dans de la graisse chauffée, celle-ci se décompose en glycérine et en acides gras (Berthelot et autres). Cette

décomposition est employée pour la fabrication des acides gras.

Chauffées en présence d'air, les matières grasses se comburent. La combustion commence très lentement à  $116^{\circ}\text{C}$ ; entre  $130$  et  $140^{\circ}\text{C}$  il y a production d'acide carbonique, à  $150^{\circ}\text{C}$ . le processus d'oxydation est tellement énergique pour la graisse de bœuf qu'on perçoit nettement un phénomène lumineux. Cependant, l'oxydation n'est pas plus rapide dans une atmosphère d'oxygène qu'à l'air atmosphérique.

*Action des alcalis.* — Tous les corps gras sont décomposés par les hydrates alcalins en savons et glycérine. Comme chaque molécule de matière grasse exige pour sa saponification 3 molécules d'hydrate de potasse, il faut d'autant moins de ce dernier que le poids moléculaire de la matière grasse est plus élevé. Si, d'autre part, on connaît la quantité d'hydrate de potasse nécessaire pour saponifier l'unité pondérale de graisse, on peut en déduire le poids moléculaire de cette dernière. Exemple : pour saponifier 1 molécule ou 890 parties pondérales de stéarine, il faut 168,3 parties d'hydrate de potasse ; pour saponifier 1.000 grammes de stéarine il faut 189,1 mg. d'hydrate de potasse.

*Point de congélation et point de fusion.* — Cette détermination est appliquée aux huiles qui sont concrètes à la température ordinaire et aux acides gras solides. Mais, le point de fusion diffère du point de congélation, il est ordinairement plus élevé ; la différence entre le point de fusion et celui de solidification constitue la *remonte*. La détermination des points de fusion et de congélation présente de l'intérêt au point de vue de l'analyse des huiles. Mais, en raison des difficultés que présente l'observation, certains praticiens préfèrent déterminer la température à laquelle fondent les acides gras qu'on retire par saponification et désaponification des huiles et des graisses. Détail à noter,

la plupart des matières grasses qui sont fluides à la température ordinaire donnent des acides gras concrets dont on peut déterminer le point de fusion. Nous reviendrons sur cette question dans la partie de cet ouvrage relative à l'analyse des corps gras.

## CHAPITRE II

### HUILES D'ANIMAUX TERRESTRES

---

#### OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Les huiles animales appartiennent à la catégorie des huiles non siccatives. On en distingue deux classes : les glycérides de l'acide oléique et les glycérides de l'acide phocénique ou huiles de poisson. L'huile de spermaceti occupe, sous certains rapports, une place à part ; en effet, l'oléine (cétinélaine) qu'elle renferme, n'a pas encore été étudiée à fond.

Les huiles animales, de la première catégorie, renferment en outre les éthers glycéryliques des acides palmitique et stéarique, qui, en raison de leur peu d'importance, n'ont pas encore été étudiées complètement.

Les glycérides des huiles de poisson renferment, en outre de la physétoléine, les glycérides des acides acétique, butyrique, valériannique, caprique, myristique, palmitique, stéarique, etc. Les huiles de poisson absorbent beaucoup d'oxygène, sans pour cela se dessécher. L'acide hypoazotique ne produit sur elles qu'une faible réaction élaïdique ; mais elles absorbent des quantités considérables d'iode. La plupart des réactifs les colorent d'une façon caractéristique.



Le tableau suivant indique la densité et le point de congélation des huiles animales dont il est question ci-après.

| Nom des huiles                                   | Densité à 15° C. | Point de congélation     |
|--|------------------|--------------------------|
| Huile d'alligator ou de crocodile . . . . .      | 0,928            | »                        |
| Huile d'œufs. . . . .                            | »                | + 4                      |
| Huile de pieds . . . . .                         | 0,913 — 0,918    | 0                        |
| Huile d'os. . . . .                              | 0,914 — 0,916    | »                        |
| Huile de lard . . . . .                          | 0,915 — 0,92     | point de fusion + 6 à 8° |
| Huile de suif . . . . .                          | 0,913 — 0,92     | au-dessous de 0          |
| Huile de spermaceti . . . . .                    | 0,875 — 0,91     | au-dessous — 18          |
| Huiles de poisson . . . . .                      | 0,865 — 0,93     | + 5 à — 16°              |
| Huile de phoque . . . . .                        | 0,9155 — 0,93    | + 5 à — 3°               |
| Huile de phoque d'Arkangel . . . . .             | 0,9155 — 0,9165  | au-dessous de 3°         |
| Huile de phoque de Groënland . . . . .           | 0,919 — 0,926    | » 5°                     |
| Huile de phoque de Terre-Neuve . . . . .         | 0,927 — 0,9275   | » 4°                     |
| Huile de phoque de l'Océan Antarctique . . . . . | 0,921 — 0,93     | »                        |
| Huile de morse . . . . .                         | 0,925            | + 5 à — 3°               |
| Huiles de baleine . . . . .                      | 0,905 — 0,937    | — 2 à — 16°              |
| Huile de dauphin . . . . .                       | 0,918            | »                        |
| Huile de rorqual rostré . . . . .                | 0,905            | au-dessous de — 2°       |
| Huile de rorqual . . . . .                       | 0,915 — 0,92     | — 3                      |
| Huile de marsouin . . . . .                      | 0,92 — 0,937     | — 16                     |
| Huile de cachalot . . . . .                      | 0,92             | »                        |
| Huile de baleine . . . . .                       | 0,925 — 0,927    | »                        |
| Huiles de foie . . . . .                         | 0,865 — 0,93     | »                        |
| Huile de foie de morue . . . . .                 | 0,922 — 0,93     | »                        |
| Huile de requin . . . . .                        | 0,865 — 0,88     | — 6                      |
| Huile de raie . . . . .                          | 0,928            | »                        |
| Huile de foie de merlan . . . . .                | 0,925 — 0,927    | »                        |
| Huiles de poisson . . . . .                      | 0,867 — 0,93     | »                        |
| Huile de menhaden . . . . .                      | 0,929 — 0,932    | »                        |

#### HUILE DE SUIF

Cette huile, appelée aussi oléine (et improprement acide oléique), est exprimée de toutes les espèces de suif que l'on soumet à la pression ; la graisse solide reste dans la presse

et la graisse liquide s'écoule en grande partie. Cette dernière se compose, en effet, en majeure partie, d'oléine. Le procédé de pression peut varier dans ses détails et peut être de deux sortes.

1° Les espèces de suif sont fondues dans une cuve par la vapeur d'eau et maintenues assez longtemps à l'état liquide, ce qui permet aux impuretés de se déposer peu à peu au fond de la cuve. La graisse liquide clarifiée est ensuite décantée dans d'autres récipients en bois et refroidie, sous l'action d'une agitation vigoureuse, jusqu'à 25° C. Pendant cette opération, la stéarine et la palmitine se déposent sous forme de graisses solides. Le bouillon semi-liquide est transvasé dans des cuves pourvues d'un fond à tamis recouvert de laine et d'une double enveloppe de chauffage. On maintient la température entre 20 et 25° C. L'huile de suif s'écoule ; le résidu est finalement soumis à la pression.

2° On traite d'abord le suif comme ci-dessus ; mais dès que, pendant l'agitation, la température est tombée de 25° à 20° C. on ajoute au suif 10 % de son volume de benzine ou d'éther de pétrole et on le transvase ensuite dans des récipients plats en tôle où il se solidifie. Les tablettes solides ainsi obtenues sont enveloppées dans des toiles qu'on place entre des plaques pour les presser à froid dans une presse hydraulique. La graisse liquide dissoute dans la benzine ou dans l'éther de pétrole, s'écoule presque complètement. Le résidu solide resté dans la presse, ainsi que la solution d'huile de suif, est soumis à la distillation à l'effet d'en éliminer la benzine.

Le résidu final est la stéarine du commerce.

Le suif de bœuf contient 33 1/3 % d'huile. Celle-ci est incolore, épaisse, parfois pâteuse et d'une odeur faible ; elle a une densité de 0,915 à 0,92 à 15° et est soluble dans 123 % d'alcool absolu bouillant. Elle constitue une excellente matière pour la fabrication du savon.

L'huile de suif de mouton est incolore et sent un peu le

mouton ; elle est contenue dans le suif dans la proportion de 26 à 30  $\%$ . Densité 0,913 à 15° C.

Elle est soluble à raison de 80  $\%$  dans l'alcool absolu bouillant.

L'huile de suif de chèvre possède une odeur désagréable de chèvre ; elle renferme les glycérides de l'acide butyrique et d'autres acides gras volatils.

Toutes les huiles de suif se solidifient au-dessous de 0° et prennent la forme cristalline ; elles rancissent facilement à l'air et prennent une coloration plus foncée ; elles sont peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans la benzine, très solubles dans l'éther. L'acide nitreux les transforme en leur combinaison élaïdique solide. L'huile de suif est employée surtout dans la fabrication du savon.

#### HUILE DE LARD

L'huile de saindoux ou huile de lard est exprimée de la graisse de porc. C'est à Cincinnati et dans les environs de cette ville qu'on pratique sur une vaste échelle l'élevage des porcs ; c'est là aussi qu'on fabrique la plus grande partie de l'huile de saindoux qui se trouve dans le commerce. Si la graisse de porc n'est pas mise en vente d'une façon exclusivement directe, c'est parce que les résidus de pression de l'huile, appelés stéarine de seconde qualité (Solar stearine) fournissent une matière première assez recherchée pour la fabrication des bougies et aussi parce que certaines espèces de saindoux sont trop liquides pour pouvoir être mises directement dans le commerce. La fabrication de l'huile de saindoux est très simple. La graisse de porc est enveloppée dans des serviettes de laine et transportée entre les plaques d'une presse hydraulique où elle reste pendant 18 heures sous une pression de 80 kilogrammes par centimètre carré. L'huile s'écoule, constituant environ 62  $\%$  du poids de la

graisse, tandis que la stéarine de saindoux ou de seconde qualité reste comme résidu.

**Propriétés physiques et chimiques.** — Les indications fournies sur l'huile de lard par les différents auteurs sont assez vagues, et en tous cas insuffisantes pour guider le chimiste dans ses recherches.

Lewkowitsch, dans son traité intitulé : *Oils, Fats and Waxes*, dit qu'on l'obtient en exprimant à la presse hydraulique la variété de saindoux connue sous le nom de « prime steam lard », et qui paraît être une marchandise de qualité inférieure. Le même auteur ajoute que ce produit peut servir dans l'alimentation, ainsi que pour l'éclairage et le chauffage.

On doit à Allen, Long, Schweitzer et Lungwitz quelques données relatives aux propriétés physico-chimiques de l'huile de lard. Voici sommairement ce qu'ils en disent : La densité de l'huile ne doit pas excéder 0,916 ; si elle est plus élevée, il est permis de présumer la présence d'huile de poisson. Certains échantillons se solidifient à 10-12°, tandis que d'autres sont encore liquides à cette température. L'indice d'iode se trouve compris entre 67-69.

Lewkowitsch lui-même fait remarquer que le produit possède plusieurs points de ressemblance avec l'huile d'olive, dont il offrirait la réaction élaïdique et l'indice de Maumené. Il peut paraître étrange qu'une huile qui présente ces caractères n'ait pas été l'objet de recherches plus approfondies.

M. Duyk a soumis ce produit à une série d'essais, qui lui ont fourni les données suivantes <sup>(1)</sup> :

L'huile de lard se présente sous l'aspect d'un liquide incolore ou à peu près, inodore, d'une saveur douce, non désagréable. Elle commence à se solidifier vers 10° C. Sa densité à 14° est de 0,916 ; à 100° elle est de 0,8626 (Kœ-

(1) *Bull. Ass. belge des Chim.*, 1901, p. 18.

nig). Indice au butyroréfractomètre de Zeiss :  $52^{\circ}$  à  $40^{\circ}$  C ; température critique en tube ouvert :  $75^{\circ}$  C.

Echauffement sulfurique :  $47^{\circ}$  (50 grammes d'huile et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique de  $D=1,88$ ). Soumise à l'action des vapeurs nitreuses développées par l'action de l'acide azotique sur le mercure, l'huile de lard se solidifie au bout de peu de temps ; le gâteau obtenu est dur, d'un blanc très légèrement verdâtre. L'indice d'iode est plus élevé que celui du saindoux ; l'auteur a obtenu une moyenne de  $73^{\circ}$ , en faisant usage de la méthode à la fois très pratique et très sûre, imaginée par M. Bellier, et qui est une modification avantageuse de celle de Hübl.

L'indice de saponification (Köttstorfer) est 193. Acides gras fixes 97,4 %. Acides volatils 0. Les acides gras sont solides, durs à la température ordinaire ; ils fondent à  $35^{\circ}$  et se solidifient à  $31^{\circ}$  ; leur indice butyroréfractométrique est de  $41^{\circ}$  à la température de  $40^{\circ}$  ; leur densité est de 0,885.

On voit par ces chiffres que, conformément à l'avis de Lewkowitsch, l'huile de lard offre beaucoup de points de ressemblance, au point de vue chimique, avec certaines huiles alimentaires, en particulier avec l'huile d'olive, dans laquelle il paraît difficile de pouvoir en constater la présence.

#### HUILE DE PIEDS DE BŒUF

Les pieds des animaux, surtout ceux du bœuf et de la vache, contiennent une graisse liquide qu'on obtient de la manière suivante. Les pieds de bœuf ou de mouton sont débarrassés du sang, etc., par l'immersion dans l'eau, puis des tendons. On les traite ensuite par l'eau bouillante dont on les recouvre entièrement. Au bout de quinze minutes, on les retire de l'eau, on enlève la corne à l'aide d'une machine, on fend les pieds et on les débarrasse des os. Puis on les traite à la vapeur d'eau sous pression, ou bien on les

fait bouillir pendant quelque temps à l'eau. Ces opérations terminées, on laisse le liquide en repos et l'on décante finalement l'huile qui surnage. On laisse celle-ci reposer une seconde fois assez longtemps ; pendant ce repos, il s'en sépare une matière analogue au saindoux. On en sépare l'huile de pieds par décantation. C'est par ce procédé qu'on obtient l'huile dans les grandes fabriques, dites saladeros, de Buenos-Ayres, de la Plata, de Montevideo et de Rio-Grande. On obtient une huile plus fine pouvant servir comme huile d'horlogerie, en exposant au soleil, dans un récipient, les pieds nettoyés et débarrassés de la corne. L'huile qui s'en écoule pendant cette exposition est recueillie dans des récipients en verre qu'on expose au froid, en y ajoutant même de la glace si possible. Elle précipite alors une certaine quantité de graisse solide qu'on élimine et on loge l'huile dans des flacons en verre qu'on livre au commerce. On peut encore placer les pieds nettoyés et décornés dans des bassines qu'on recouvre soigneusement et place sur un poêle modérément chauffé. On recueille l'huile qui s'en écoule et on la purifie de la même manière que nous venons d'indiquer ci-dessus.

#### HUILE DE PIEDS DE MOUTON

L'extraction de l'huile de pieds de mouton a été décrite par Th. Château ; elle comprend deux opérations : 1° la reprise ou échaudage des pieds ; 2° leur cuisson, ou mieux leur demi-cuisson.

*Première opération.* — L'opération dite reprise des pieds de mouton a pour but l'arrachement des bourres (partie laineuse des pieds) et des ergots qui adhèrent à ces pieds. Elle consiste dans l'immersion de ces derniers, tels qu'ils sortent des « cours du travail » (où s'abattent et se dépècent les moutons) dans des cuves pleines d'eau chauffée à la

vapeur de 75 à 80° C pendant 20 minutes environ. Chaque reprise s'effectue sur 360 à 400 pieds, représentant 90 à 100 moutons. La reprise des pieds de mouton se faisait autrefois dans des chaudières chauffées à feu nu, où les pieds étaient introduits, contenus dans des paniers d'osier. Actuellement, cette opération se fait dans des chaudières chauffées à la vapeur. L'eau chaude, l'eau froide et la vapeur sont mises à la portée de l'ouvrier d'une façon intelligente et pratique de manière qu'il puisse régler convenablement la température du bain d'échaudage. Les paniers d'osier sont remplacés par des paniers en tôle perforée et galvanisée, à porte s'ouvrant automatiquement par le fond. L'enlèvement et le déchargement de ces paniers s'effectuent mécaniquement par le moyen de palans à chaîne.

Lorsque l'ouvrier constate que la bourre laineuse s'enlève bien, il retire le panier de la chaudière et le vide dans des wagonnets en tôle galvanisée ; ces wagonnets sont ensuite conduits dans l'atelier, où les pieds sont grattés et les ergots enlevés. Cette opération est faite par des femmes qui, à force d'habitude, finissent par acquérir une grande rapidité d'exécution et une sûreté de main extraordinaire, car il s'agit ici de n'enlever que la bourre, sans toucher à la chair qui constitue la partie mangeable des pieds de mouton.

Les pieds, ainsi grattés et désergotés, sont mis en bottes comprenant 18 pieds (représentant 4 moutons 1/2) attachés par 3 ficelles et soumis ensuite à la cuisson.

*Deuxième opération.* — La deuxième opération, dite cuisson des pieds, a pour objet de cuire à moitié les pieds pour les mettre dans l'état où ils doivent être livrés au commerce, et de profiter de cette mi-cuisson pour en extraire la majeure partie de la minime quantité d'huile qu'ils contiennent.

Comme pour la reprise des pieds de mouton, cette opération de la cuisson s'effectuait autrefois à feu nu et com-

portait un travail assez long, pénible et dangereux : les bottes étaient pêchées une à une avec un croc et jetées trop cuites ou pas assez cuites dans un bassin d'eau froide.

Actuellement les diverses phases de ce travail sont devenues en quelque sorte automatiques. Les bottes sont introduites dans des paniers en tôle galvanisée et perforée, que des palans à chaîne amènent et font descendre dans des chaudières chauffées à la vapeur comme celles de la « reprise des pieds ». Chaque opération, comportant la cuisson de 100 à 125 bottes (suivant la grosseur des pieds qui dépend elle-même de la provenance des moutons), s'effectue en 3 heures environ. Ces 100 à 125 bottes, à 18 pieds la botte, correspondent à 1.800 ou 2.250 pieds, soit 450 à 562 moutons.

Au fur et à mesure de la cuisson, l'huile monte à la surface de l'eau bouillante ; on la récolte au moyen de poêlons en tôle galvanisée et la met dans des réservoirs de repos, en zinc, placés dans une pièce où la température en hiver est maintenue à 20° C.

Le rendement en huile est excessivement variable : 1 à 2 litres par 100 moutons, suivant la provenance de ceux-ci. Les moutons qui voyagent beaucoup avant d'arriver aux abattoirs, ceux d'Afrique par exemple, donnent seulement des traces d'huile tout en ayant de gros et beaux pieds ; la fatigue produit chez ces animaux une sorte de combustion lente de la matière grasse qui, chose curieuse, s'attaque d'abord à l'huile des pieds et la fait disparaître.

Les bottes de pieds étant amenées à l'état de cuisson voulu, on retire le panier qui les contient, on le transporte et le descend par des palans à chaîne dans des bassins de ciment où circule un courant continu d'eau froide. Lorsque les bottes sont refroidies, on retire les deux ficelles des bouts pour ne laisser que celle du milieu. C'est en cet état que les pieds sont vendus à la consommation.

L'huile de pieds de mouton a une densité de 0,915 ; elle



se fige un peu au-dessous de 0°, soit à — 1°,5 C. Telle qu'elle est vendue et employée couramment, cette huile présente une teinte opaline grisâtre. Clarifiée par le repos, la mise au froid et plusieurs filtrations, elle est d'un jaune très pâle, presque incolore et semblable à l'huile de lard.

L'huile de pieds de mouton est falsifiée par le mélange d'huiles végétales, d'oléine de suif et d'huile de poisson raffinée.

**Emplois.** — Les sortes les plus fines de l'huile de pieds sont employées en horlogerie. On l'emploie en outre comme huile d'éclairage, pour graisser les pierres à repasser, pour polir les métaux à l'émeri, pour graisser les cuivres qui absorbent particulièrement bien l'huile, dans la fabrication du savon; elle donne des savons à base de soude excellents, blancs et doux.

#### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES HUILES DE PIEDS

On ne possède que peu de renseignements dignes de foi sur ces huiles; d'abord, parce qu'il est difficile d'en obtenir des échantillons satisfaisants, la plupart des huiles de pieds du commerce, même quand ils ne sont pas adultérés, constituent souvent des mélanges d'huile de pieds avec d'autres huiles animales.

L'huile de pieds de bœuf étant obtenue en faisant bouillir dans l'eau les pieds de bœuf et en recueillant l'huile qui vient la surnager, il est hors de doute qu'on fait souvent bouillir avec les pieds de bœuf, des pieds de mouton, de porc et d'autres animaux; l'huile ainsi obtenue constitue un mélange de composition très variable. On y ajoute aussi, paraît-il, de l'huile d'os, de l'oléine de suif, des huiles de poisson, ce qui s'explique en présence des prix élevés auxquels sont vendues les huiles de pieds.

MM. J.-H. Coste et E.-T. Shelbourn ont examiné un

grand nombre d'échantillons d'huiles de pieds de bœuf du commerce, ainsi que plusieurs échantillons de cette même huile préparés sous leur direction. Nous publions ci-dessous les résultats de leurs recherches <sup>(1)</sup>.

**I. Examen de l'huile de pieds de bœuf pure.** — Les échantillons d'huile pure examinés par les auteurs en vue de déterminer les limites probables de variation des facteurs analytiques usuels, ont été préparés sous leur direction par la méthode décrite antérieurement par eux <sup>(2)</sup> et qui est probablement celle employée dans la fabrication industrielle de cette huile.

L'huile obtenue présente une coloration jaune d'or. En se refroidissant, elle laisse déposer lentement de la « stéarine » et devient, pour cette raison, opaque. Au bout d'un espace de temps plus ou moins considérable, la « stéarine » gagne le fond du vase contenant l'huile.

Si l'on sépare, peu de temps après la cuisson de l'huile, les matières albuminoïdes et gélatineuses qu'elle tient en suspension, l'huile contient peu d'acides libres et présente une odeur de bœuf bouilli qui n'est pas désagréable. Exposée pendant longtemps à la lumière, l'huile se décolore et subit d'autres transformations qui seront discutées plus loin.

Les résultats de l'examen chimique et physique de cette huile sont consignés dans le tableau suivant :

(1) D'après *Journ. of the Soc. of chem. Industry*, 1903, p. 775 et *Moniteur scientif.* de Quesneville, 1904, p. 522.

(2) Ce procédé consiste à faire bouillir les pieds de bœuf dans l'eau, à recueillir l'huile qui surnage, à la filtrer chaude sur un filtre en papier sec afin d'éliminer toute trace de tissus, etc., puis à les exposer pendant une heure à la chaleur de l'étuve afin de chasser les restes d'eau par évaporation. *Journ. of the Soc. of chem. Industry*, 1898, p. 4)

Tableau I. — Analyse de l'huile de pieds de bœufs pure

|  | I<br>Pieds<br>de Shorthorn | II<br>Pieds<br>de Hereford | III<br>» | IV<br>Un seul pied | V<br>Deux<br>grands<br>pieds | VI<br>Huile<br>interdigitale | VII<br>Portion<br>principale<br>de l'huile | VIII<br>Pieds<br>de veaux | IX<br>Pieds<br>de Norfolk | Moyenne |
|--|----------------------------|----------------------------|----------|--------------------|------------------------------|------------------------------|--|---------------------------|---------------------------|---------|
| Densité $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$ . . . . .  | 0,9161                     | 0,9156                     | 0,9151   | »                  | 0,9152                       | 0,9180                       | 0,9158                                     | 0,9156                    | 0,9181                    | 0,9164  |
| KOH nécessaire pour neutraliser les acides<br>libres % . . . . .   | 0,11                       | »                          | 0,77     | 0,05               | 0,12                         | »                            | 0,05                                       | 0,04                      | 0,11                      | 0,15    |
| Exprimé en acide oléique % . . . . .   | 0,56                       | »                          | 3,95     | 0,28               | 0,61                         | »                            | 0,27                                       | 0,19                      | 0,56                      | 0,75    |
| KOH nécessaire pour la saponification<br>(total) . . . . .   | 20,42                      | 20,67                      | 19,72    | 19,36              | 19,78                        | 19,72                        | 19,97                                      | 19,62                     | 19,81                     | 19,71   |
| Indice d'iode (Hübl) . . . . .   | 70,4                       | 69,9                       | 73,1     | 70,3               | 68,5                         | 66,0                         | 70,6                                       | 66,4                      | 71,3                      | 70,0    |
| Acides gras insolubles (Hehner) . . . . .  | 92,5                       | 93,7                       | 95,2     | 95,4               | 94,8                         | 44,5                         | 95,9                                       | »                         | »                         | 95,2    |
| Centimètres cubes n/10 KOH nécessaires<br>pour saturer les acides volatils de<br>5 grammes d'huile . . . . . | 1,8                        | 2,6                        | 1,1      | 0,9                | 0,9                          | »                            | 1,2  | »                         | »                         | 1,0     |
| Matière insaponifiable . . . . .   | »                          | 0,51                       | 0,48     | 0,65               | 0,34                         | 0,32                         | 0,34                                       | 0,39                      | 0,12                      | 0,39    |
| Indice de réfraction (Abbe, 20 %). . . . .   | 1,4700                     | 1,4699                     | 1,4691   | 9,4681             | 1,4678                       | »                            | 1,4683                                     | 1,4676                    | 1,4680                    | 1,4681  |
| Réfraction dans le butyroréfractomètre<br>Zeiss (20°, lumière de sodium). . . . .                            | 66,7                       | 66,7                       | 64,3     | 63,9               | 63,8                         | »                            | 64,4                                       | 63,0                      | 64,6                      | 64,2    |
| Indice de réfraction . . . . .   | 1,4702                     | 1,4702                     | 1,4686   | 1,4684             | 1,4683                       | »                            | 1,4687                                     | 1,4678                    | 1,4688                    | 1,4685  |

*Acides gras insolubles de l'huile de pieds de bœuf.* — Les acides gras mixtes de la plupart des échantillons d'huile pure préparés par les auteurs ont été déterminés quantitativement. Dans quelques cas, les acides gras ont été mis en liberté avant l'élimination de la matière insaponifiable, dans d'autres après cette élimination. La présence de la matière insaponifiable dans les acides n'exerce pas d'influence appréciable sur leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les acides gras étaient à peu près blancs; ceux provenant de l'échantillon VIII étaient faiblement colorés.

La faible quantité de potasse caustique nécessaire pour neutraliser les acides gras de l'échantillon VIII, a décidé à doser la quantité totale exigée par la saponification et qui s'est trouvée être de 1 % supérieure. Cette différence a déjà été notée par Torelli et Pergami et par Philippe, dans le cas d'huile de kapok. Philippe émet l'avis qu'il se forme des anhydrides pendant le lavage à l'eau. L'examen des acides gras a fourni les résultats suivants :

*Tableau II. — Analyse des acides gras de l'huile de pieds de bœuf pure*

|   | I    | II   | III              | IV | V      | VI    | VII    | VIII   | IX             |
|---|------|------|------------------|----|--------|-------|--------|--------|----------------|
| Densité $\frac{100^{\circ}}{100^{\circ}}$ | »    | »    | 0,8721<br>0,8728 | »  | 0,8720 | »     | 0,8749 | 0,8413 | 0,8739         |
| Point de solidification                   | 29,3 | 29,2 | 24,5<br>24,9     | »  | 27,8   | »     | 27,0   | 28,7   | 27,3           |
| Point de fusion.                          | »    | »    | »                | »  | »      | »     | »      | »      | »              |
| KOH nécessaire pour la neutralisation     | »    | »    | 20,37            | »  | 20,29  | 20,27 | 20,67  | 20,36  | 19,34<br>15,46 |
| Poids moléculaire moyen.                  | »    | »    | 275,4            | »  | 276,5  | 276,5 | 271,9  | 275,5  | »              |
| Indice d'iode (Hübl)                      | »    | »    | 77,0             | »  | 72,4   | »     | 76,6   | 71,0   | »              |
| Acide oléique %                           | »    | »    | 85,5             | »  | 80,4   | »     | 80,6   | 78,9   | 81,4           |

Les acides gras des échantillons examinés, en 1898, ont donné les nombres suivants :

|   | I      | II     |
|---|--------|--------|
| Densité $\frac{100^{\circ}}{100^{\circ}}$ . . . . . | 0,8742 | 0,8800 |
| Indice d'iode . . . . .                             | 74,5   | 75,8   |
| Acide oléique $\frac{0}{0}$ . . . . .               | 82,7   | 84,2   |
| KOH nécessaire pour la neutralisation . . . . .     | 20,12  | 20,06  |
| Poids moléculaire moyen . . . . .                   | 279,0  | 280,0  |
| Point de solidification . . . . .                   | »      | 26,1   |
| Point de fusion . . . . .                           | 29,2   | 28,5   |

**II. Les parties constitutives de l'huile de pieds de bœuf.** — L'huile de pieds de bœuf, qui est ordinairement considérée comme une solution saturée d'un corps gras solide dans une huile liquide, avec une petite quantité de matière solide en suspension, peut être obtenue, par refroidissement lent, à l'état de solution sursaturée qui, cependant, laisse déposer la matière solide au bout d'un certain temps. Ce changement d'état n'exerce pas d'influence appréciable sur la densité de l'huile.

La couleur jaune de l'huile est probablement due à un pigment de la nature d'un lipochrome. Le spectre d'absorption de l'huile montre des bandes correspondant à peu près aux raies F et G du spectre solaire.

Il est très difficile d'étudier la nature du pigment, bien qu'il se laisse en majeure partie, extraire par l'éther après saponification : il est toujours accompagné de cholestérine qui rend vaines toutes les tentatives de l'identifier par des réactions colorantes.

Que la matière insaponifiable soit principalement formée par la cholestérine, Holde et Stange l'ont amplement démontré. Ils considèrent la présence de phytostérine comme un indice sûr de l'addition d'huiles végétales.

L'indice d'iode élevé de l'huile, indice correspondant à 80 % de trioléine, et le fait que l'huile contient une quantité tellement grande de glycérides solides, ont fait naître la

supposition qu'elle renferme des glycérides d'autres acides moins saturés que l'acide oléique. Mais en filtrant l'huile à froid, la quantité de « stéarine » obtenue est très petite. Si l'on se rappelle, en outre, que le suif, qui ne contient que 50 % environ de glycérides solides est un corps solide à la température ordinaire, on ne trouvera rien de remarquable dans le fait qu'une huile renfermant 20 % de glycérides solides soit trouble. Les auteurs n'ont pu étudier les acides gras de l'huile de pieds de bœuf aussi complètement qu'ils l'auraient voulu, mais jusqu'à présent, leurs expériences n'ont fourni aucune preuve à l'appui de l'hypothèse qui veut que des glycérides moins saturés que la trioléine soient contenus dans cette huile.

Une expérience faite sur une très petite échelle, avec un échantillon d'huile de pieds de bœuf de bonne qualité, a donné 24 % d'acides insolubles qui, cependant, n'étaient aucunement exempts d'acides non saturés, puisqu'ils avaient pour indice d'iode 23,1. Les acides liquides absorbaient 86,1 % d'iode (acide oléique, 90 %; acide linolique, 181,1 %; acide linoléique, 273,3 %). La faible quantité d'acides solides et le fait que l'indice d'iode des acides gras est très voisin de celui de l'acide oléique, tendent à montrer que cet acide est le corps le moins saturé contenu dans l'huile de pieds de bœuf.

Une expérience faite sur une grande échelle a démontré que les acides gras étaient presque entièrement formés par un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique, dans lequel ce dernier paraissait prédominer. L'oxydation des acides liquides par le permanganate de potasse en solution alcaline n'a fourni, à côté d'un peu d'acide oléique inattaqué et d'un peu d'acide azélaïque, que de l'acide dihydroxystéarique  $C^{17}H^{33}(OH^2)COOH$  qui a été identifié par titrage au moyen de potasse caustique avant et après acétylation.

| Théorie $C^{18}H^{36}O_4$   |               |         |
|---|---------------|---------|
| Potasse caustique KOH nécessaire pour neutraliser l'acide . . . . . | 17,79-17,87 % | 17,72 % |
| Après acétylation. . . . .  | 24,90 »       | 26,60 » |

Le point de fusion ( $130^{\circ}$ ) était situé un peu plus bas que celui de l'acide dihydroxystéarique pur ; mais les nombres obtenus démontrent l'absence d'oxacides supérieurs dans cette portion du produit d'oxydation.

Le liquide aqueux, séparé par filtration des produits d'oxydation solides, ne renfermait que de l'acide azélaïque et des sels minéraux. L'absence d'acides hexa et tétrahydroxystéarique et la présence d'acide dihydroxystéarique et azélaïque montrent que le seul acide non saturé contenu dans l'huile de pieds de bœuf, est l'acide oléique.

En résumé, les auteurs croient pouvoir affirmer que les acides gras de l'huile de pieds de bœuf renferment 80 à 85 % d'acide oléique et 20 à 25 % d'un mélange d'acides stéarique et palmitique, avec prédominance de ce dernier acide.

**III. Altération spontanée de l'huile de pieds de bœuf.** — Dans la pratique du commerce des huiles, on explique d'ordinaire la présence de proportions très grandes d'acides gras libres dans les huiles d'origine animale en admettant que l'acidité s'y développe avec une très grande rapidité, surtout par un temps chaud. Les analyses dont les résultats sont consignés dans le tableau suivant montrent qu'il n'en est pas toujours ainsi.

*Tableau III. — Acide libre exprimé en acide oléique*

| Echantillons             | Huile fraîche | Après 1 année | Après 2 années | Après 3 années |
|--------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| II (1898) . . . . .      | Trace         | 0,14 %        | »              | »              |
| III (1898) . . . . .     | 0,37 %        | 0,38 »        | »              | »              |
| I (1903) . . . . .       | »             | 0,55 »        | 0,89 %         | 1,69 %         |
| II (1903) . . . . .      | »             | »             | »              | 0,62 »         |
| I (tableau IV) . . . . . | 2,5 %         | »             | »              | 3,30 »         |

Quelque incomplets qu'ils soient, ces nombres prouvent que, soigneusement préparée, l'huile animale peut être conservée pendant longtemps sans devenir extraordinairement acide. Mais si l'on n'a pas eu le soin de débarrasser l'huile des matières albuminoïdes et gélatineuses et de l'eau qu'elle renferme, elle s'acidifie très rapidement. Les auteurs ont toujours remarqué que les huiles acides avaient l'aspect sale et contenaient des tissus conjonctifs, etc., en suspension, et ils arrivent à la conclusion que l'acidité d'une huile ne dénote pas tant son âge que sa préparation peu soignée.

L'augmentation de la quantité d'acide libre n'est qu'un côté de la transformation que l'huile de pieds de bœuf subit étant gardée pendant longtemps. Les échantillons I et II, conservés pendant trois ans, sont devenus incolores. Les acides gras isolés de ces échantillons avaient un indice d'iode très peu élevé : I, 62,3 % 61,3 %. Les acides étaient incolores dans les deux cas. Les huiles elles-mêmes absorbaient, au début, beaucoup plus d'iode (voir tableau I) et présentaient une coloration jaune.

Les acides gras de l'échantillon II, conservés pendant trois ans, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

|   |         |
|---|---------|
| Point de fusion . . . . .   | 33°     |
| Potasse caustique KOH nécessaire pour la neutralisation . . . . . | 18,46 % |
| Potasse caustique KOH nécessaire pour l'hydrolyse . . . . .       | 3,14 »  |
| Indice d'iode . . . . .   | 55,60 » |

Par transformation en sels plombiques, ces acides ont été séparés en acides solides et acides liquides. Les acides solides étaient formés par l'acide stéarique et l'acide palmitique. L'examen des acides liquides a conduit aux résultats suivants :



|   | Théorie | Acide oléique | Stéarolactone |
|---|---------|---------------|---------------|
| Potasse caustique KOH nécessaire pour la neutralisation . . . . . | 17,23 % | 19,89 %       | »             |
| Potasse caustique KOH nécessaire pour l'hydrolyse . . . . .       | 3,84 »  | »             | 19,89 %       |
| Iode absorbé . . . . .  | 79,76 » | 90,0 »        | »             |

La transformation d'un acide non saturé en un corps saturé neutre s'explique en admettant qu'une portion de l'acide oléique se convertit en stéarolactone. Comme après hydrolyse, cette lactone ne peut plus être reproduite au moyen des hydroxacides correspondants mis en liberté, il est peu probable que la lactone en question soit une  $\gamma$ -lactone. La diminution de l'indice d'iode de l'huile après un certain temps s'explique également par la formation de cette lactone ; mais les auteurs sont d'avis qu'il y a aussi lieu de tenir compte de l'oxydation partielle de l'huile, et voici pour quelles raisons : 1<sup>o</sup> la quantité de soude caustique nécessaire pour l'hydrolyse des échantillons I et II (tableau 1) est beaucoup plus élevée que celle nécessaire pour l'hydrolyse de n'importe quelle des huiles qu'ils ont examinées. Ceci montre que, bien que la stéarolactone formée exige pour son hydrolyse exactement autant de potasse caustique que l'acide oléique pour sa neutralisation, il s'est produit une diminution considérable du poids moléculaire moyen. Il en est de même pour les acides gras. 2<sup>o</sup> La teneur en acides gras insolubles des échantillons I et II est inférieure à celle de tous les autres échantillons examinés à l'état frais, en même temps que la teneur en acides gras volatils est un peu supérieure. La diminution de la quantité d'acides gras insolubles s'explique par l'apparition d'un produit d'oxydation, tel que l'acide azélaïque.

Une huile gardée pendant deux ans environ à l'obscur-

rité, et pendant un an sur une planche à l'abri de la lumière solaire directe, a donné les nombres suivants :

|  | Huile fraîche | Huile gardée |
|--|---------------|--------------|
| Potasse caustique KOH nécessaire pour l'hydrolyse. . . . . | 19,98 %       | 20,33 %      |
| Iode absorbé. . . . .                                      | 71,90 »       | 68,40 »      |

Le changement d'acidité a déjà été indiqué dans le tableau III. Dans les conditions indiquées, le changement a été très peu marqué.

De tous ces faits, les auteurs tirent les conclusions suivantes :

I. — L'huile de pieds de bœuf proprement préparée ne change que très peu étant gardée à l'obscurité ; mais la présence de matières organiques étrangères (azotées ?) favorise la mise en liberté d'acide gras et le phénomène connu sous le nom de rancidité.

II. — Exposée à la lumière en flacons bouchés, l'huile de pieds de bœuf perd sa couleur jaune : celle-ci réapparaît cependant dans les acides gras isolés de l'huile incolore.

III. — Les transformations que les acides gras de l'huile de pieds de bœuf subissent, étant abandonnés à la lumière, revêtent un double caractère : il y a transformation par isomérisation de l'acide oléique en stéarolactone et oxydation de l'acide oléique en acide azélaïque et peut-être en acides à poids moléculaire moins élevé — acides volatils. La formation de la lactone explique la production apparemment lente d'acides gras libres. Ces transformations semblent être accompagnées d'une élévation de l'indice de réfraction.

IV. **Examen de l'huile de pieds de bœuf du commerce.** — L'huile de pieds de bœuf est beaucoup employée pour

graisser le cuir et, dans une certaine mesure, comme lubrifiant. Elle commande un prix suffisamment élevé pour donner lieu à des falsifications et même à des substitutions.

Depuis 1898, les auteurs ont examiné un certain nombre d'échantillons d'huile de pieds de bœuf, et les résultats qu'ils ont obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

*Tableau IV. — Analyse de l'huile de pieds de bœuf du commerce*

| Numéros | Apparence | Huile         |             |                                    |               |                     |                      |                        | Acides gras mixtes |                 |                         |                  |                      |
|---------|-----------|---------------|-------------|------------------------------------|---------------|---------------------|----------------------|------------------------|--------------------|-----------------|-------------------------|------------------|----------------------|
|         |           | Couleur       | Densité 15° | KOH pour saturer les acides libres | Acide oléique | KOH pour saponifier | Indice d'iode (Hüb.) | Matière insaponifiable | Densité 100° 100°  | Point de fusion | Point de solidification | KOH pour saturer | Indice d'iode (Hüb.) |
|         |           |               |             | °/o                                | °/o           | °/o                 |                      |                        |                    | °C              | °C                      | °/o              |                      |
| 1       | Trouble   | Jaune clair   | 0,9168      | 0,50                               | 2,5           | 19,98               | 71,9                 | 0,44                   | 0,8767             | 28,1            | 27,4                    | »                | »                    |
| 2       | »         | »             | 0,9158      | 1,12                               | 5,6           | 19,90               | 69,2                 | 0,53                   | 0,8762             | 35,3            | 27,6                    | 20,67            | »                    |
| 3       | »         | »             | 0,9149      | 0,98                               | 4,9           | 19,70               | 70,3                 | 0,25                   | 0,8717             | 36,0            | 26,9                    | 20,50            | »                    |
| 4       | »         | »             | 0,9160      | 0,90                               | 4,5           | 19,68               | 71,8                 | 0,40                   | 0,8733             | 33,0            | 27,5                    | 20,43            | »                    |
| 5       | »         | »             | 0,9382      | 0,82                               | 4,1           | 14,00               | 55,9                 | 29,40                  | »                  | 36,0            | »                       | 20,52            | »                    |
| 6       | »         | »             | 0,9212      | 0,52                               | 2,6           | 18,80               | 58,2 bis             | 5,80                   | 0,8693             | »               | »                       | »                | »                    |
| 7       | »         | »             | 0,9155      | 0,17                               | 8,4           | 19,82               | 50,1                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 8       | »         | »             | 0,9173      | 0,06                               | 0,3           | 20,22               | 70,8                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 9       | »         | »             | 0,9169      | 0,20                               | 1,0           | 20,22               | 68,7                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 10      | »         | »             | 0,9181      | 1,80                               | 9,0           | 20,20               | 84,4                 | 0,58                   | 0,8752             | 34,4            | 27,4                    | »                | »                    |
| 11      | »         | »             | 0,9162      | 0,52                               | 2,6           | 19,28               | 72,6                 | 0,33                   | 0,8730             | 23,0            | 28,0                    | »                | »                    |
| 12      | »         | »             | 0,9166      | 0,28                               | 1,4           | 19,79               | 69,8                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 13      | »         | »             | 0,9162      | 0,26                               | 1,3           | 19,11               | 71,0                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 14      | »         | »             | 0,9216      | 1,24                               | 6,2           | 19,49               | 87,5                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 15      | »         | »             | 0,9168      | 0,84                               | 4,2           | 19,79               | 76,0                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 16      | »         | »             | 0,9195      | 0,38                               | 1,9           | 19,50               | 86,6                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 17      | »         | »             | 0,9207      | 2,00                               | 10,0          | 20,09               | 84,9                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 18      | »         | »             | 0,9166      | 0,23                               | 1,4           | 19,74               | 70,2                 | 0,20                   | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 19      | »         | Jaune clair   | 0,9314      | 0,60                               | 3,0           | 15,35               | 53,7                 | 22,40                  | 0,8733             | »               | 35,2                    | 20,77            | 59,9                 |
| 20      | »         | »             | 0,9182      | 0,80                               | 4,0           | 19,58               | 60,1                 | 3,60                   | »                  | »               | »                       | »                | »                    |
| 21      | »         | Jaune intense | 0,9211      | 0,03                               | 0,4           | 19,64               | 82,5                 | »                      | »                  | »               | »                       | »                | »                    |

En comparant ces résultats à ceux obtenus avec les huiles de pieds de bœuf pures, il est facile de voir que quelques-unes des huiles du commerce sont manifestement de mauvaise qualité.

*Note.* — L'indice de réfraction des échantillons Nos 19, 20 et 21 a été déterminé, sur demande des auteurs, par M. Burgess qui a obtenu les nombres suivants à la température de 20°,5.

|             | $n_D$ (Abbé) | Réfractomètre Zeiss | $n_D$  |
|-------------|--------------|---------------------|--------|
| 19. . . . . | 1,4841       | 89,9                | 1,4839 |
| 20. . . . . | 1,4689       | 65,0                | 1,4691 |
| 21. . . . . | 1,4688       | 65,0                | 1,4691 |

A la température de 20°, les nombres obtenus avec l'appareil Abbé seraient de 0,0018 plus élevés, ceux obtenus par l'appareil Zeiss le seraient de 0,3.

L'échantillon n° 19 n'est évidemment pas de l'huile de pieds de bœuf, et les n°s 20 et 21 sont suffisamment éloignés de la limite moyenne pour être quelque peu suspects.

#### HUILE D'OS

Il ne faut pas la confondre avec la graisse d'os. Elle est tirée des os riches en moelle des pieds de moutons, de chevaux, etc.

L'huile brute extraite des os reste trouble et onctueuse. Ce n'est qu'après un long repos et à la suite d'une épuration qu'on en peut tirer la partie liquide claire qu'elle renferme. Celle-ci est inodore, rancit difficilement et a une grande ressemblance avec l'huile de pieds. Elle n'est employée que pour le graissage des machines fines (horloges,

machines à coudre) et au chamoisage des cuirs ; elle est généralement vendue en mélange avec l'huile de pieds.

*Epuration de l'huile d'os.* — Artus a proposé la méthode suivante pour purifier l'huile d'os en vue de son emploi pour la savonnerie : A 100 kilogrammes d'huile d'os assez forte en couleur, on ajoute 1 kg. 500 d'acide sulfurique préalablement étendu avec son poids d'eau. On abandonne la masse au repos pendant dix heures, puis on la chauffe jusqu'à 100° C pendant une heure et demie. Quand on opère en grand, on conduit mieux l'opération en faisant agir sur la masse de la vapeur d'eau pendant trois heures. On laisse ensuite refroidir ; la matière grasse se concrète et se sépare à la surface en laissant un liquide noir et acide. La matière grasse éliminée est alors lavée à plusieurs reprises avec le double volume d'eau et soumise pendant une demi-heure à l'action de la vapeur d'eau ou, à défaut d'une chaudière à vapeur, chauffée dans une chaudière, puis enfin filtrée.

De cette manière on obtient une matière grasse presque incolore qui, combinée avec d'autres graisses ou huiles, peut être employée à la fabrication des savons et fournir de bons produits.

D'après Petieff, la meilleure méthode de purification des huiles d'os serait de les laver par une solution faible de permanganate de potasse dans  $\text{SO}_4\text{H}^2$  étendu, puis à l'eau, et enfin de filtrer.

#### HUILE DE FOURMIS ET HUILE DE HANNETONS

Ces huiles ne sont préparées que d'une façon toute locale et n'ont aucune importance. L'huile de fourmis était obtenue comme produit secondaire dans l'ancienne méthode de fabrication de l'acide formique qu'on extrayait des fourmis mêmes. Les résidus étaient soumis à la pression. L'huile

est brun rougeâtre, transparente, d'une odeur désagréable qui se perd avec le temps ; elle se fige et se saponifie facilement.

L'huile de hannetons est ou était obtenue en Hongrie où l'on s'en servait pour graisser les voitures. Le procédé employé est le suivant. On remplit de hannetons des pots recouverts de treillis de fil de fer qu'on suspend à l'envers, l'ouverture en bas, au-dessus des récipients destinés à recevoir l'huile. Puis, on entoure de feu les pots. Les hannetons y cuisent et rendent l'huile qu'ils renferment.

#### HUILE D'ALLIGATOR ET HUILE DE CROCODILE

Ces deux huiles se trouvent en différentes sortes dans le commerce.

D'après le *Chem. Centrabl.*, 1888, p. 87, l'huile d'alligator est liquide ou onctueuse, de couleur rouge et d'une densité de 0,928. Elle renferme 68 % d'oléine, 32 % de palmitine et de stéarine, 5 % d'acide oléique et 0,02 % d'iode.

L'huile de crocodile est plus liquide que celle d'alligator ; elle est de couleur rouge. On vend aussi des mélanges des deux huiles. Le kilogramme revient à environ un franc.

#### HUILE D'ŒUFS

On obtient cette huile en pressurant le jaune d'œuf cuit. D'après Henry, on procède de la manière suivante : on laisse écouler des œufs frais l'albumine et l'on recueille le jaune dans une marmite en étain ou étamée, que l'on chauffe au bain-marie, tout en remuant continuellement son contenu.

Dès que l'on remarque que la masse sèche, émietlée, qui s'est formée rend de l'huile à la pression entre deux doigts,

on la met dans des toiles à presser qu'on met sous la presse chauffée. L'huile qui s'écoule est filtrée et conservée dans de petites bouteilles qu'on a soin de boucher hermétiquement. Il existe une méthode plus récente : c'est l'extraction à l'éther ou à l'éther de pétrole ; ce procédé est surtout employé dans les fabriques d'albumine d'œufs et où l'huile d'œufs n'est qu'un produit secondaire de la fabrication de l'albumine. Les œufs de poule renferment de 10 à 13 % d'huile ; 8 parties de jaunes d'œufs frais donnent à la pression 1 partie, à l'extraction 1,5 partie d'huile d'œufs.

*Propriétés.* — L'huile de jaunes d'œufs se compose principalement d'oléine et de palmitine, et renferme encore 0,0033 % de cholestérine. L'huile exprimée est jaune rougeâtre, épaisse, d'une saveur douce et à réaction acide ; elle précipite de la palmitine quand elle est longtemps au repos et se fige à 4° en une masse granuleuse. L'huile extraite par les dissolvants est jaune, d'un goût désagréable, et d'une consistance grasseuse. L'huile tirée des œufs de canards par les dissolvants est jaune d'or foncé, inodore et moins épaisse que l'huile d'œufs de poule. L'huile d'œufs, longtemps exposée à l'air, rancit et devient presque incolore. Elle est très soluble dans l'éther, assez soluble dans environ 5 % d'esprit de vin à 90 %.

Dans la Guyane, on prépare aussi une huile d'œufs de tortue qui est, paraît-il, comestible.

*Emplois.* — L'huile d'œufs est employée à la place de l'huile de bois dans la fabrication du cuir qui se lave, dans la préparation d'onguents et de produits pharmaceutiques. Elle est naturellement saponifiable.

L'huile d'œufs a été étudiée récemment par Kitt <sup>(1)</sup> qui, en l'extrayant par l'éther de 40 jaunes d'œufs, obtint un rendement de 19 % du jaune d'œuf. L'huile, débarrassée de quelques matières étrangères par la filtration, notamment

(1) *Chem. Ztg*, 1897, p. 303.



de la lécithine, et séchée, était de couleur jaune orange; elle se solidifiait partiellement à la température ordinaire et complètement par l'épreuve élaïdique.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

|  |            |
|--|------------|
| Densité à 15° C. . . . .                           | 0,9144     |
| Indice d'acide . . . . .                           | 1,2        |
| Indice de saponification. . . . .                  | { 190,3    |
|  | { 190,0    |
| Indice d'éther . . . . .                           | 189,0      |
| Indice d'iode. . . . .                             | { 72,2     |
|  | { 72,0     |
| Indice de Hehner . . . . .                         | 95,16      |
| Point de fusion des acides gras . . . . .          | 36 à 39° C |
| Indice de saponification des acides gras . . . . . | { 194,0    |
|  | { 195,8    |
| Indice d'iode des acides gras. . . . .             | { 72,9     |
|  | { 74,6     |
| Indice d'acétylène . . . . .                       | 189,7      |
| Indice de saponification. . . . .                  | 201,6      |
| Indice d'acétylène. . . . .                        | 11,9       |
| Indice Reichert-Meissl . . . . .                   | 0,4        |
| Glycérine % . . . . .                              | 10,4       |
| Lécithine % . . . . .                              | 0,2        |
| Cholestérol % . . . . .                            | 1,5        |
| Poids moléculaire des acides gras . . . . .        | 285,0      |

En se basant sur les formules données par Benedikt (*Anal. der Fette*, p. 136-141), l'auteur a trouvé la composition centésimale suivante des acides gras de l'huile : acide oléique, 81,8; acide palmitique, 9,6; oxyacides, 6,4; acide stéarique, 0,6; cholestérol, 1,6.

## CHAPITRE III

### HUILES D'ANIMAUX MARINS

---

#### CLASSIFICATION

Schædler (1) donne pour ces huiles la classification suivante :

1° *Huiles de phoques*. — Ces huiles sont fournies par les pinnipèdes qui vivent dans les mers du Nord et notamment à proximité des côtes. On utilise leur lard, leur huile et leur peau, ainsi que les défenses du morse qui appartient également à cette famille. Le centre de la pêche des phoques se trouve situé entre le continent américain et le Groenland. Aux phoques appartiennent : le morse (*strichechus rosmarus*) ainsi que les diverses sortes de phoques proprement dits (*phocina*), parmi lesquels il faut citer le veau marin, le chien marin groenlandais, l'éléphant marin, le lion marin, etc.. Les huiles fournies par ces animaux se divisent en huiles de phoque proprement dites et en huiles de morse.

2° *Huiles de baleines ou de cétacés*. — Les cétacés se rencontrent dans toutes les mers et vivent le plus souvent par groupes nombreux. On utilise leurs dents et leurs côtes, le spermaceti, le lard et l'huile, en partie aussi la viande (qu'on mange fraîche), la défense (du narval), l'ambre (du

(1) SCHÆDLER. — *Technologie der Fette und Oele*, 2<sup>e</sup> éd.

cachalot), et enfin la masse du cadavre dont on fait du guano. On distingue deux familles de cétacés : les sirènes et les cétacés proprement dits. Ceux-ci comprennent : le dauphin (*Delphinodea*) pourvu de dents et d'une trompe, et la baleine (*Balænodea*) pourvue de barbe et de deux trompes. Aux dauphins appartiennent le marsouin, le dauphin noir, le dauphin commun, le narval et le cachalot ; aux baleines appartiennent : le rorqual rostré, le rorqual et la baleine groenlandaise.

3° *Huiles de foie*. — Ces huiles sont extraites du foie des dorches (*gadini*) et des *plagiostomi*. Les dorches vivent dans les profondeurs de la mer et se trouvent surtout dans les mers du Nord, dans la Baltique, sur les côtes d'Angleterre et d'Ecosse, sur les côtes occidentales de l'Europe, etc. On utilise ces poissons pour l'alimentation (morue) ; leur huile est précieuse à la fois pour l'usage médicinal et pour l'industrie. Aux dorches appartiennent la morue, le merlan ; aux plagiostomi le requin et la raie.

4° *Huiles de poissons ou de déchets*. — Ces huiles sont extraites des déchets des poissons comestibles, tels que le hareng, la sardine, l'éperlan, la grande sardine, le pitchard, le menhaden (<sup>1</sup>), le saumon, l'esturgeon, etc.. Dans le commerce on distingue deux sortes d'huiles : les huiles de foie ou huiles médicinales et les huiles de poisson. Celles-ci comprennent toutes les sortes énumérées en 1° et 2°. Renard divise les huiles en huiles de baleines parmi lesquelles il range les huiles de phoques, en huiles de menhaden et en huiles de poissons par lesquelles il entend plus spécialement les huiles de foie.

#### HUILE DE PHOQUES

Les phoques sont débarrassés de leur peau, le lard situé entre la chair et la peau est enlevé au couteau aussi nette-

(<sup>1</sup>) Voir plus loin un aperçu de la pêche du Menhaden.

ment que possible et placé dans des caisses carrées (8 à 10 mètres de côté et 8 mètres de haut), placées elles-mêmes sur de grands réservoirs en bois dont le fond est recouvert d'eau ; celle-ci sert d'une part à assurer l'étanchéité des planches dont il se compose, de l'autre à laver l'huile du sang qui vient s'y mélanger. L'huile s'écoule spontanément de la masse contenue dans les caisses ; dans les premiers jours, elle est claire et peu odorante ; mais la proportion de cette huile ne dépasse pas 10 % des 60-70 % de la masse totale. Quand on en a une quantité suffisante, on la met en fûts et la met dans le commerce.

Peu à peu le lard s'échauffe et subit la fermentation putride qui se termine par la destruction du tissu cellulaire de la masse : l'huile qui s'écoule des caisses est de plus en plus colorée et dégage une odeur nauséabonde. Lorsque l'écoulement s'arrête, la masse est pelletée et mise en tas ; on recueille l'huile qui s'en écoule. Le rendement total en huile est de 60 à 70 % du poids du lard.

Les résidus, qui se trouvent alors à un état de putréfaction très avancée, contiennent encore une certaine quantité d'huile : on les fait bouillir à l'eau dans des chaudières en tôle ; on y ajoute également les parties charnues de l'animal. L'huile monte à la surface du liquide d'où on la décante. La production annuelle varie entre 130 et 140.000 hectolitres et est fournie par 1 million 1/2 de phoques.

Les huiles de couleur foncée et de mauvaise odeur sont ensuite raffinées et mises dans le commerce.

*Propriétés chimiques et physiques.* — Les huiles de phoques renferment les glycérides des acides physétolérique, stéarique et palmitique ; elles ne contiennent pas d'acide oléique, très peu d'acides butyrique et valérianique. A l'état frais, elles n'ont qu'une faible réaction acide ; mais, en vieillissant, elles deviennent de plus en plus rances. Elles contiennent de la gélatine qu'on précipite par le tanin, par des sels métalliques, etc..

100 grammes d'huile de phoque sont saponifiés avec 17,8 à 17,9 gr. de potasse caustique et contiennent 88,29 d'acides gras liquides et 9,81 à 10,23 d'acides gras solides.

En traitant les sels de plomb des acides gras du phoque de Caspienne avec de l'éther, Ljubarsky <sup>(1)</sup> a obtenu 17 % d'un acide gras saturé qui, d'après son point de fusion, parut être de l'acide palmitique, et 83 % d'acides gras liquides qui consistaient en acide oléique  $C^{18}H^{34}O^2$  et acide physétooléique  $C^{16}H^{30}O^2$ , ce dernier étant le constituant le plus abondant et donnant de l'acide dihydroxypalmitique par oxydation avec le permanganate de potasse. En étudiant les produits d'oxydation des acides gras liquides, on a trouvé que les acides dihydroxypalmitique et dihydroxystéarique forment un composé moléculaire dont les propriétés physiques sont entièrement distinctes de celles des composants pris individuellement. Ainsi, ce composé fond à 124-125° C, se solidifie à 120° C et est soluble dans l'eau chaude, alors que l'acide dihydroxystéarique y est presque insoluble.

L'huile de phoque, à part celle qui s'écoule du lard en premier lieu, possède une odeur et une saveur désagréables ; l'huile provenant du lard pourri dégage une odeur nauséabonde. Ces huiles sont peu solubles dans l'alcool, solubles dans un égal volume d'éther. Densité : 0,915 à 0,930 à 15° C. Certaines sortes précipitent de la matière grasse, solide, à la température de + 5° C ; d'autres ne se figent qu'à — 2° ou — 3° C.

*Falsifications.* — Elles consistent à mélanger à ces huiles des huiles de déchets et de l'huile de résine.

*Emplois.* — Les huiles de phoques ordinaires ont des emplois assez restreints par suite de leur odeur. Les meilleures sortes sont utilisées pour la fabrication des savons lubrifiants.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, 1898, p. 19-27.

Elles servent également pour le graissage du cuir en corroirie et en chamoiserie, pour le graissage des machines, l'éclairage, etc.

**Classification des huiles de phoques.** — Parmi ces huiles on distingue tout d'abord l'huile de morse et les huiles de phoques proprement dites. Ces dernières se vendent généralement sous des noms divers empruntés au lieu d'origine ou d'expédition.

L'huile de morse provient du morse (*Trichechus rosmarus*) qui en fournit de 50 à 100 kilogrammes. On en trouve dans le commerce deux qualités : l'une claire, l'autre de couleur foncée. Elle est assez fluide, possède une densité de 0,925 et précipite de la stéarine à 2° C. Centre commercial : Copenhague.

L'huile de phoque est extraite du lard des animaux de ce nom. On distingue : 1° l'huile de phoque d'Arkhangel, provenant du veau marin et du chien marin gris. L'huile claire a une densité de 0,9165, l'huile brune une densité de 0,917. Au-dessous de + 3° C, elle précipite de la stéarine. — 2° L'huile de phoque du Groenland, qui provient du chien marin groenlandais, rarement du phoque barbu. L'huile jaune clair a une densité de 0,919 ; la brune claire une densité de 0,921, la brune foncée une densité de 0,924, et celle cuite une densité de 0,926 à 15° C. Elle précipite de la stéarine au-dessous de + 5° C. L'huile groenlandaise dite des *Trois couronnes* est un mélange composé d'huile de requin, d'huile de phoque et d'autres produits analogues <sup>(1)</sup>. L'huile

(1) Le commerce du lard de phoque se fait directement avec les Groenlandais aux diverses stations commerciales et aux stations de dépôt qui en dépendent ; là on le fait bouillir pour en extraire l'huile, qui est exportée en Danemark. L'huile est raffinée et mise dans le commerce : on distingue l'huile brun clair et l'huile brun foncé. Une troisième qualité est celle dite des « Trois couronnes », c'est-à-dire l'huile qui a subi un nouveau raffinage plus soigné. L'huile de phoque de Groenland est reconnue partout comme un excellent produit. Il est de fait qu'elle n'est jamais falsifiée. On l'appelle aussi « Company Oil ». Cette compagnie est la Groenland Company à Copenhague ; elle opère pour le compte du gouverne-

suédoise des *Trois couronnes*, d'une densité de 0,923, est un mélange de diverses huiles de phoques et d'huiles de poissons. — 3° L'huile de phoque de Terre-Neuve est extraite du phoque à queue de lièvre. L'huile blanche a une densité de 0,927, la jaune une densité de 0,927 également, et la brune une densité de 0,9275. Elle se solidifie au-dessous de + 4° C; elle est livrée au commerce par l'Angleterre. — 4° L'huile de phoque antarctique est fournie par l'éléphant marin, le lion marin ou phoque d'Australie; la blonde a une densité de 0,921, et la brune une densité de 0,93. Elle vient de Londres et de New-York. — 5° L'huile de phoque de la Caspienne, provenant du chien marin de la mer de ce nom. Elle n'est vendue et utilisée qu'en Russie (Arkhangel).

L'huile de phoque a été étudiée par A.-C. Chapman et J.-R. Rolfe <sup>(1)</sup> qui ont opéré sur six échantillons de provenance connue; aux résultats obtenus, les auteurs ajoutent ceux fournis par un échantillon traité pendant 45 heures par insufflation d'air à la température de 70° C. Comme l'indiquent les chiffres contenus dans le tableau suivant, la densité de l'huile varie peu, sauf dans le cas d'huile de phoque brune pour laquelle elle est faible, par suite de la présence d'une forte proportion d'acides gras libres. Les points de fusion des acides gras insolubles furent déterminés par la méthode du tube capillaire; on a pris le point auquel l'huile commençait à couler. L'indice d'iode fut déterminé comme d'habitude avec l'emploi d'un grand excès d'iode, la durée de la réaction était de 5 heures. L'absorption continuait à se faire quand on augmentait la durée, de sorte

ment danois qui s'est adjugé le monopole du commerce de l'huile avec les Groenlandais, tant pour les mettre à l'abri des exactions des marchands peu scrupuleux et pour réglementer en quelque sorte la production afin de la maintenir dans des limites normales. La Compagnie expédie l'huile en fûts et appose son sceau sur la bande, ce qui constitue la garantie de l'acheteur. Elle expédie environ 10.000 barils par an, dont 1/5 est de l'huile brune.

(1) *Chem. News*, 1894, p. 1-2.

qu'on a obtenu des indices de 140 à 151 au bout de 12 heures.

Pour l'absorption de brome, on s'est servi de la méthode prescrite par Mills et Snodgrass : on fit dissoudre 0 gr. 15 d'huile dans 25 centimètres cubes de bisulfure de carbone sec, redistillé, en ajoutant un excès de solution de brome dans le même dissolvant, et abandonnant le mélange à lui-même pendant 15 minutes à l'obscurité. L'opération fut complétée par une addition d'iodure de potassium et par titrage de l'iode mis en liberté. En prolongeant d'une heure la durée du contact, l'absorption de brome devint plus considérable, mais dans ce cas il y a eu substitution en même temps qu'addition de brome, comme le prouvait le dégagement d'acide bromhydrique.

Les chiffres compris dans la rubrique « Indice d'acide total » se rapportent aux proportions de potasse caustique nécessaire pour saponifier les huiles. Les résultats fournis sous la rubrique « Indice de Reichert » expriment le poids en grammes de potasse caustique nécessaire pour neutraliser les acides gras volatils obtenus par 100 grammes d'huile ; la quantité employée dans les essais était de 2 gr. 5.

Dans la détermination on a fait en sorte de s'assurer de la différence fournie par les huiles injectées d'air. Tandis que les huiles qui n'avaient pas reçu d'injection d'air avaient une viscosité variant de 60 à 64 à 15° C (l'huile de navette à la même température étant prise = 100), l'huile injectée d'air était tellement visqueuse qu'à 50° C elle exigeait 63 fois plus de temps pour couler à travers un orifice type qu'il n'en fallut pour le même volume d'huile de navette.





## HUILE DE BALEINE OU DE CÉTACÉS

**Fabrication.** — Quand on a capturé un cétacé, on l'amène aussi près que possible du bateau, on sépare la tête dont on utilise les dents ou les barbes, le spermaceti, etc. Puis on place le corps pour le dépecer sur des espèces de chevalets suspendus aux flancs du bateau. Les dépeceurs coupent tout autour du corps des bandes de lard, larges de 1 mètre et épaisses de 40 à 70 centimètres, dont on fixe l'extrémité à un cordage et qu'on enlève au moyen d'un treuil, en aidant la bande à se détacher au moyen d'une sorte de bêche aiguillée. Les bandes de lard se déroulent ainsi de la masse tournant dans l'eau. Le reste du corps est employé à la fabrication d'engrais de poisson. Le lard amené sur le pont du bateau est découpé en tranches qu'on jette dans une chaudière chauffée au bain-marie; le chauffage se fait au charbon, dans la suite on brûle également les cretons. L'huile extraite du lard est décantée dans des récipients où elle se refroidit et finalement mise en fûts.

La fonte de la graisse ne se fait pas toujours sur le bateau même; dans ce cas, le lard est entassé dans des tonneaux munis de faux-fond perforé et placés sur des récipients destinés à recueillir l'huile qui s'en écoule pendant le voyage. Le lard des cétacés est excessivement putrescible: au bout de quelques jours, parfois au bout de 24 heures, il répand une odeur infecte. L'huile s'écoule de plus en plus abondante au fur et à mesure de la destruction du tissu cellulaire. Au retour du bateau, les résidus sont traités dans des usines spéciales. L'huile qui s'en est écoulée spontanément en cours de route est chauffée à une température de 100° C et débarrassée de ses impuretés. Il est inutile de faire observer que l'huile obtenue d'après le second procédé ci-dessus est très colorée et qu'elle a une saveur et une odeur répugnantes.

Wiegand<sup>(1)</sup> décrit le procédé employé dans le golfe d'Ara pour la fabrication de l'huile de baleine, qui a lieu du mois de juin au mois d'août. Le lard est haché en petits morceaux par une machine et fondu à la vapeur directe dans des chaudières hautes de 3,50 m. La fonte dure de 5 à 6 heures. Le lard du dos de l'animal donne une huile plus foncée que le lard abdominal. C'est pourquoi les deux sortes sont fondues séparément, ainsi que la langue et la graisse de l'intérieur du corps. La chair et les os sont traités par la vapeur sous pression, et fournissent une certaine quantité d'huile de qualité inférieure. Les résidus de la fonte sont desséchés, réduits en poudre et vendus comme engrais. Un cétacé fournit de 6.000 à 20.000 kilogrammes d'huile.

#### CLASSIFICATION DES HUILES DE CÉTACÉS

Les cétacés se divisent en sirènes (*Sirenia*) et en cétacés proprement dits. Ceux-ci comprennent le genre dauphin (*Delphinodea*) et le genre baleine (*Balænodea*). Nous avons à distinguer l'huile de sirène, l'huile de dauphin et l'huile de baleine.

**Huile de Sirène.** — La sirène (*Manatus australis* Cuvier et *Manatus americanus* Tiles) habite l'Atlantique, à l'embouchure des fleuves (Orénoque, Amazone); elle a 5-6 mètres de long et pèse jusqu'à 400 kilogrammes. Elle fournit une huile de bonne qualité, mais celle-ci est sans importance pour le commerce de l'Europe. Le dujong (*Halicare cetacea* Ill.) remplace les manati dans l'Océan Indien.

**Huile de dauphin.** — Cette huile comporte plusieurs espèces, savoir: 1° *L'huile de marsouin*, provenant du *Delphinus phocena* L. = *Phocena communis*, Cuv. qui a 1,5 à 2 m. 5 de long et vit près des côtes septentrionales de l'O-

(1) *Wagner's Jahresber*, 1886, p. 950.

céan Atlantique. On coupe tout le poisson en petits morceaux dont on extrait l'huile par la fonte. L'huile est jaune pâle et sent la sardine; exposée à l'air, elle brunit et perd son odeur, mais en même temps elle s'oxyde et accuse une réaction acide. Sa densité est de 0,922 à 15° C., de 0,937 à 16° C. Elle se solidifie à — 16° C; elle est soluble dans l'alcool bouillant à raison de 20 %<sub>0</sub>. Ses éléments constitutants sont les glycérides des acides physétoléique, oléique, stéarique, palmitique et valérianique.

2° *Huile de dauphin proprement dite* extraite du dauphin noir et du dauphin commun (*Delphinus globiceps* Lam. et *Delphinus delphin* L.). — Le dauphin noir est très répandu, atteint 5 à 7 mètres de long et fournit 1.000 kilogrammes d'huile et au delà. La chair et le lard sont mangés à l'état frais ou salés et desséchés. L'huile est jaune pâle, elle a une odeur de poisson et une réaction acide. Sa densité est de 0,918 à 15° C; entre + 5° et — 3° C, elle précipite du blanc de baleine. Elle est soluble à raison de 40 %<sub>0</sub> dans l'alcool bouillant d'une densité de 0,812; l'huile obtenue par expression est soluble dans un égal volume d'alcool bouillant.

Sa composition est la même que celle de l'huile de marsouin; mais elle comprend en plus une certaine proportion de blanc de baleine.

3° *Huile de dauphin Beluga* (*Delphinapterus leucas* Pall.). — Ce cétacé, qui habite les mers du Nord, atteint 5 à 6 mètres de long, un poids de 1.500 à 1.600 kilogrammes et fournit 200 à 250 kilogrammes d'huile plus estimée que celle de phoque.

4° *Huile de Cachalot* (*Physeter macrocephalus* L.). — Ce cétacé habite toutes les mers jusqu'à 70° de latitude Nord et Sud. Il atteint 20 à 24 mètres de long et 12 mètres de circonférence (les femelles n'atteignent que 1/2 grandeur). La tête forme 1/3 de la longueur totale du corps. Un cachalot de grande taille fournit 70 à 90 tonnes d'huile et 5.000 ki-

logrammes de blanc de baleine ; celui-ci est contenu dans des réservoirs spéciaux de la tête, ainsi que dans le lard et dans la chair. L'intestin et la vessie du cachalot renferment, en outre, un corps gras spécial, l'ambre gris qu'on emploie en parfumerie.

L'huile de cachalot est jaune clair ou jaune brun ; elle a une forte odeur de poisson et est assez fluide. Sa densité est de 0,92 à 15° C. A + 6° C, elle précipite du blanc de baleine, à — 8° C. de la stéarine. Elle est soluble dans 5 volumes d'alcool froid et dans 4 volumes d'alcool chaud. Elle est la seule de toutes les huiles de poissons que l'acide hypoazotique fait figer légèrement. Elle se vend surtout en Angleterre et en Amérique.

5° *Huile de Narval*. — Elle est fournie par le Narval (*Monodon monocerus* L.) qui a 8 mètres de long et est armé d'une dent de 3 mètres qui est employée aux mêmes usages que l'ivoire. Ce cétacé habite les mers glaciales ; il fournit aux Groenlandais une chair excellente et une huile estimée.

#### HUILES DE BALEINE

Ces huiles comprennent :

1° *L'huile de rorqual rostré*. — Elle est fournie par le *Chenodelphinus rostratus* et le *Balænoptera rostrata* vivant tous deux dans la partie septentrionale de l'Océan Atlantique et dans les mers glaciales. Elle est incolore ou colorée en jaune brun, a une odeur repoussante et est très fluide. Sa densité est de 0,905 à 15° C. Elle s'oxyde à l'air, devient épaisse et augmente de densité. A — 2° C, elle prend une consistante pâteuse.

Elle est soluble dans 25 parties d'alcool froid et dans 2,5 parties d'alcool bouillant. En outre des composants ordinaires des huiles de baleine, parmi lesquels les glycérides des acides gras en faible quantité, elle contient encore 1 %

de blanc de baleine. Elle brûle avec une flamme plus claire, moins fuligineuse que les autres huiles; elle est dès lors très bonne pour l'éclairage. Elle se vend surtout à Copenhague.

**2° L'huile de rorqual.** — Elle provient du *Balænoptera longimana* et du *Balænoptera boops* qui vivent dans les mers polaires arctiques. Un animal fournit 20.000 kilogrammes d'huile dont la couleur varie du jaune pâle au brun foncé. Densité de 0,915 à 0,920 à 15° C.

Elle précipite de la stéarine à + 8° et se solidifie à — 3°. Elle est soluble en toutes proportions dans l'éther. Les sortes de couleur foncée ont une odeur repoussante; elles sont solubles dans 2,15 volumes d'alcool froid et dans 0,15 volume d'alcool bouillant. Son centre commercial est la Norvège.

**3° L'huile de baleine.** — Elle est fournie par la baleine groenlandaise (*Balæna mysticetus*) et la baleine australe (*B. australis*); la première vit dans les mers polaires arctiques, la seconde dans les mers antarctiques. Un animal donne environ 24.000 kilogrammes d'huile dont la couleur varie du jaune clair au brun foncé, à forte odeur de poisson et d'une densité de 0,925 à 0,927 à 15° C. A + 10° C, l'huile commence à précipiter de la stéarine, à — 2° elle précipite toute la stéarine sous une forme cristalline avec un peu de blanc de baleine. Elle est soluble dans 10 volumes d'alcool froid, dans 0,4 vol. d'alcool chaud et en toutes proportions dans l'éther. Chauffée pendant quelque temps à 200° C, elle devient complètement noire. Elle se vend à Hambourg, à Copenhague et à New-York. Une baleine plus petite qui vit sur les côtes brésiliennes fournit l'huile de Bahia.

#### FABRICATION DE L'HUILE DE BALEINE

Comme nous l'avons vu plus haut, l'huile de baleine est le corps gras liquide que l'on recueille en faisant fondre les

couches plus ou moins épaisses de lard interposées entre la chair et la peau des cétacés de ce nom. L'huile proprement dite est peu abondante dans le tissu graisseux sous-cutané; elle est principalement contenue dans de vastes cavités occupant les parties supérieure et antérieure de la tête de la baleine. Cette huile, qui est à l'état liquide dans l'animal vivant, se fige en se refroidissant, et se présente alors sous forme d'un liquide jaune ambré tenant en suspension de la matière solide en lames cristallines. On sépare ces deux corps par le filtrage : La matière solide constitue le blanc de baleine brut, la partie huileuse et liquide est l'huile de baleine.

Le blanc de baleine retenu dans la caisse filtrante comme résidu est ensuite réduit en petits morceaux et mis dans des sacs qu'on soumet à une forte pression dans des presses hydrauliques. On obtient alors une nouvelle quantité d'huile. Les résidus de la pression sont fondus et transportés dans des cristallisoirs où ils se transforment en une masse cristalline. Celle-ci est broyée dans un moulin à cylindres, et la matière est chargée dans des toiles que l'on soumet à une nouvelle pression beaucoup plus énergique que la précédente. L'huile qui s'écoule de la presse renferme une certaine quantité de blanc de baleine qu'on élimine et qu'on ajoute aux tourteaux. Ceux-ci sont mis en ébullition pendant 1-2 heures dans une chaudière avec une lessive de soude de 14° B (1 litre de lessive % de spermaceti liquide), opération dans laquelle l'huile qui se trouve encore contenue dans le blanc de baleine se saponifie. On laisse refroidir la masse et on écume le savon qui monte à la surface sous forme de mousse. Ensuite on chauffe la matière à une température de 12°, on ajoute de petites quantités d'eau par intervalles et on écume soigneusement jusqu'à ce que la masse soit parfaitement clarifiée. On verse ensuite le liquide dans des vases plats et le laisse cristalliser, puis on soumet les cristaux à

une dernière pression à chaud, pour en retirer le restant de l'huile.

L'huile de baleine fabriquée de la manière qui vient d'être décrite a besoin d'être épurée, surtout celle obtenue par filtration spontanée et celle de première pression. L'épuration consiste à la traiter par une solution de potasse caustique destinée à la neutraliser et la décolorer ; on précipite le mucilage par une injection de vapeur et enfin on traite l'huile par l'acide sulfurique pour la clarifier. Une dernière épuration au chlorure de calcium lui enlève son odeur.

Pour l'application de ce procédé, on opère comme suit :

1° Dans une cuve cylindro-conique munie d'un barboteur d'air et de vapeur, on ajoute à l'huile 10 % de lessive de potasse à 3° B. ; on injecte ensuite de l'air pendant 5 heures, puis on abandonne au repos jusqu'à ce que l'huile se soit séparée de l'eau.

2° On décante l'huile et on y fait arriver un courant de vapeur qu'on maintient pendant une heure pour précipiter le mucilage.

3° On ajoute à l'huile une solution composée de 3 kilogrammes de chlorure de chaux et de 6 litres d'eau par 100 kilogrammes d'huile ; on fait fonctionner le barboteur à air pendant 6 heures et on ajoute 5 % d'une solution d'acide à 1/10 ; on maintient le barbotage à air pendant encore 2 heures, puis on injecte de la vapeur pendant 3 heures et enfin on décante l'huile. On filtre celle-ci sur du noir animal ; elle acquiert ainsi une limpidité et une transparence parfaites, et brûle avec un éclat plus vif que l'huile de colza, sans répandre d'odeur.

**Propriétés chimiques des huiles de baleine.** — Ces huiles se composent des mêmes éléments que les huiles de phoque, et tiennent, en outre, un peu de blanc de baleine en dissolution. Il en est ainsi du moins pour les huiles de dauphin, de cachalot, de baleine et de rorqual rostré. On



croyait avoir découvert dans cette dernière un acide particulier de la formule  $C^{18}H^{33}COOH$ , mais on s'est aperçu bientôt qu'on se trouvait simplement en présence d'un mélange de plusieurs acides. La putréfaction du lard donne lieu à la formation d'une matière excessivement puante sur la nature de laquelle on n'est pas encore bien fixé et que Chevreul avait désignée sous le nom de phocénine.

Cette matière se compose en réalité de différentes bases, telles que la cadavérine ( $C^5H^{16}Az^2$ ), la gadinine ( $C^7H^{17}AzO^2$ ) et la putrescine ( $C^4H^{12}Az^2$ ). Pour détruire ces matières odorantes, on traite le corps gras dans un appareil à distiller par la vapeur surchauffée et l'acide carbonique. Le produit ainsi obtenu serait absolument inodore et pourrait être employé pour la fabrication du savon (1).

A l'état frais, les huiles de cétacés ont une réaction neutre ; au bout de quelque temps, la réaction devient acide. Elles renferment de la gélatine.

**Propriétés physiques.** — Les huiles de cétacés ont une odeur et une saveur désagréables, mais à un degré moindre que les huiles de phoque. Elles sont aussi plus solubles dans l'alcool que ces dernières ; la plupart d'entre elles sont très solubles dans l'éther. Leur densité varie de 0,905 à 0,927. Vers 0° C, elles précipitent de la stéarine et un peu de blanc de baleine : si l'on soumet alors la matière à la pression, on obtient d'un côté l'huile démarginée et de l'autre le suif de poisson (blanc ou jaune) dont le point de fusion est compris entre 28 et 30° C.

Ces huiles ne sont guère falsifiées que par le mélange d'huiles de déchets qui ont une valeur moindre.

On trouve dans le commerce trois qualités d'huile de baleine proprement dites : la blanche, la blonde et la noire ; c'est la blonde qui est la plus employée dans l'industrie.

L'huile de baleine est employée en tannerie et surtout

(1) Brevet danois, n° 2911, du 16 février 1899. H.-H. Kaalund, à Aalborg.

en chamoiserie, où le tannage se fait à l'huile ; l'huile blonde est ici encore celle qu'on emploie de préférence.

L'huile de baleine désodorisée est mélangée avec les huiles d'éclairage ; dans certains pays on l'utilise presque exclusivement pour cet usage car elle brûle sans fumée et ne carbonise pas les mèches.

Cette huile peut être mélangée avec les huiles d'autres cétacés, principalement avec celle de phoque ou de morse ; on la mélange souvent aussi avec les huiles de poisson.

L'huile de baleine employée pour l'éclairage est une huile purifiée, décolorée, clarifiée, désinfectée et débarrassée de la majeure partie de son mucilage.

**Falsifications.** — L'huile de baleine est souvent falsifiée avec les huiles de cachalot, de marsouin, de phoque, de morse, et surtout avec les huiles de poisson. D'après F. Jean, les falsifications par les huiles de cachalot et de marsouin peuvent être reconnues par la diminution de la densité qui en résulte (0,923 à 0,927 pour l'huile de baleine).

L'huile de phoque sera caractérisée par la diminution du degré à l'oléoréfractomètre (+ 48 à + 21° pour l'huile de baleine). Si l'on ajoute à l'huile de l'eau régale, composée de 2 parties d'acide chlorhydrique et de partie d'acide azotique, l'huile prend une coloration jaune clair si elle contient de l'huile de phoque, tandis que si elle est pure, elle reste claire avec un ton rougeâtre qui, après agitation, vire au gris noir (1).

Pour la pêche française, c'est aux stations de Saint-Pierre et de Miquelon qu'on fait fondre le lard et qu'on met l'huile en fûts. Les Anglais et les Américains ont d'autres stations dans les mers boréales et australes ; celle du cap de Bonne-Espérance nous expédie la totalité du produit des pêches anglaises faites dans les mers du Sud. La Suède et la Norvège produisent aussi de grandes quantités d'huile de

(1) Les corps gras industriels, 1899.

baleine, les huiles fabriquées à Bergen jouissent d'une certaine réputation.

**Analyse de l'huile de baleine** <sup>(1)</sup>. — Parmi toutes les huiles animales et végétales, les seules encore employées pour le graissage aux Etats-Unis sont celles de saindoux, de suif et de baleine. Malgré la supériorité, démontrée par l'expérience, des huiles minérales pour le graissage sur toutes les huiles saponifiables, on ne peut se dispenser d'employer les huiles animales, vu la nécessité dans certains cas, d'augmenter la viscosité des huiles minérales par une addition de ces huiles. On connaît l'importance commerciale de l'huile de lard et de suif, et les chimistes sont souvent appelés à en faire l'analyse, tandis que l'huile de baleine se rencontre plus rarement dans le commerce. Lors donc que cette huile fut d'abord remise aux auteurs pour l'analyse, ils cherchèrent dans les ouvrages spéciaux les constantes ou les indications caractéristiques qui avaient été déterminées pour établir sa pureté. Ils s'aperçurent que presque rien n'avait été fait à cet égard, et que les indications trouvées ne se rapportaient pas à l'huile de baleine pure, raffinée, telle qu'elle est vendue aux Etats-Unis.

Ainsi, Alder Wright, dans un récent ouvrage sur les huiles, graisses et cires, donne seulement une description générale sur l'origine de l'huile et indique, d'après Schœdler, quelques réactions colorantes produites dans l'huile par l'acide sulfurique, lesquelles, d'après Lewkowitsch <sup>(2)</sup>, sont sans valeur pour déterminer la pureté de l'huile de baleine.

R. Benedikt, dans son ouvrage sur l'analyse des corps gras, constate que peu de données existent sur la détermination de la pureté de l'huile de baleine, et il se contente de

(1) D'après Schweitzer et Lungewitz, *Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, 1895, p. 130.

(2) *Journ. Soc. Chem. Industry*, 1894, p. 616.

citer les renseignements suivants extraits de l'ouvrage de Allen, *Commercial organic Analysis* :

|  |             |
|--|-------------|
| Densité à 15°,5 C. . . . .                               | 0,9307      |
| Densité à 98-99° C. . . . .                              | 0,8725      |
| Indice de saponification : huile de baleine du nord. . . | 188,5-224,4 |
| Indice de saponification : huile de baleine du sud . .   | 193,1       |
| Indice d'iode. . . . .                                   | 80,9        |
| Indice de Reichert, 2,5 . . . . .                        | 3,7-12,5    |

Voici, à titre de curiosité, les chiffres donnés par Kunkler dans sa brochure *Ueber Schmieröle*, publiée en 1894 :

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Densité à 15° C. . . . . | 0,915-0,930 |
| Indice d'iode . . . . .  | 30-152      |

Vu l'insuffisance des données ci-dessus, les auteurs se sont décidés à déterminer eux-mêmes les constantes de l'huile de baleine, en opérant sur des produits tirés du commerce et dont la pureté était certaine.

Les seules falsifications qu'on peut avoir intérêt à faire de cette huile consistent à y mélanger de l'huile minérale, des huiles de résine, de coton, de maïs, de poisson. Les auteurs se sont donc bornés à établir pour l'huile de baleine pure les constantes qui permettent de constater la présence ou l'absence des adultérants ci-dessus énumérés.

A cet effet, ils ont examiné un grand nombre d'échantillons d'huiles de baleine pure. Le tableau ci-dessous donne les résultats qu'ils ont obtenus avec des échantillons dont la différence de coloration permettait de supposer une origine différente.

Il faut remarquer d'ailleurs que parmi toutes les constantes qu'ils ont déterminées, ils ne publient que celles qui semblent présenter un intérêt particulier au point de vue où ils se sont placés :

|                                  | I      | II        | III      | IV       |
|----------------------------------|--------|-----------|----------|----------|
| Densité à 15°,5 C. . . . .       | 0,9225 | 0,9223    | 0,9225   | 0,9221   |
| Indice d'iode de l'huile. . .    | 127,7  | 126,4     | 122,7    | 121,3    |
| Indice d'iode des acides gras.   | 132,0  | 131,0     | 130,8    | 130,3    |
| Indice de saponification . .     | 194,2  | 187,9     | 193,6    | 191,1    |
| Point de fusion des acides gras. | 16° C. | 14-15° C. | 16°,2 C. | 18°,0 C. |

Le point de fusion des acides gras a été déterminé dans un tube capillaire et la température notée est celle à laquelle la masse était devenue complètement transparente.

Les acides gras de tous les échantillons d'huile de baleine étaient liquides à la température ordinaire, et de couleur légèrement brunâtre qui ne se fonça pas davantage à l'épreuve au nitrate d'argent de Milliau.

Si l'on compare les données ci-dessus avec les données correspondantes établies pour les huiles de coton, de maïs, de poisson, on trouve les différences suivantes :

|   | Huile de coton | Huile de maïs                          | Huile de poisson                         |
|---|----------------|--|--|
| Densité à 15°,5 C. . . . .                        | 0,923-0,925    | 0,9215-0,9244                          | 0,9256                                   |
| Indice d'iode de l'huile. . .                     | 108-110        | 111-113                                | 148-153                                  |
| Indice d'iode des acides gras . .                 | 112            | 129                                    | 158-166                                  |
| Point de fusion des acides gras :                 |                |  |  |
| α) Commencement de la fusion à                    | 30° C          | 18° C.                                 | 28°,0 C                                  |
| β) Transparence complète à . .                    | 40° C          | 30° C.                                 | 36°,4 C                                  |
| Epreuve au nitrate d'argent (de Milliau). . . . . | noire          | Un peu plus brune que l'acide primitif | Couleur brune de l'acide ne fonçant pas. |

Les acides gras de ces huiles sont solides à la température ordinaire, tandis que ceux de l'huile de baleine pure sont parfaitement transparents au-dessous de 20° C, et ne montrent pas les moindres traces de cristallisation à la température ordinaire. Une faible addition d'acides gras, de

coton, de maïs ou de poisson aux acides gras de l'huile de baleine pure donna lieu à l'apparition de cristaux dans les acides gras liquides.

Comme conclusion de leurs expériences, les auteurs énumèrent les qualités que doit posséder l'huile de baleine raffinée. Elle doit être claire, et de couleur jaune pâle ; sa densité doit être comprise entre 0,921 et 0,923 à 15° 5 C. L'indice d'iode, déterminé avec de l'iode en excès de 30 % et titré après un contact d'au moins 12 heures, doit être compris entre 120 et 130.

Le point de fusion des acides gras, établi comme ci-dessus, ne doit pas être supérieur à 20° C, et l'épreuve de Milliau doit laisser inaltérée la couleur des acides gras. L'indice de saponification doit être compris entre 190-200.

#### BLANC DE BALEINE

Le blanc de baleine brut, qu'on trouve rarement dans le commerce, se présente sous forme de tablettes de la grosseur d'un doigt, diaphanes et jaunâtres, de structure écailleuse et dégageant une odeur rance de poisson.

Le blanc de baleine, qui a été traité par une lessive de soude (voir plus haut), se trouve dans le commerce sous forme de tablettes blanches, légèrement diaphanes, cristallines, à grosses écailles, douces au toucher, friables, presque inodores et dépourvues de saveur. Sa densité est de 0,943 à 15° C ; son point de fusion est compris entre 50 et 54° C ; son point de solidification est situé immédiatement au-dessous de cette température comme pour la cire.

Le blanc de baleine obtenu comme résidu après plusieurs traitements par l'alcool a un point de fusion plus élevé de 5°, et distille à 360° C, sans se modifier sensiblement. Il est soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid,

la benzine, l'éther de pétrole ; il est soluble dans l'alcool chaud à raison de 1 partie dans 40 parties d'alcool de densité 0,830, mais en se refroidissant, la majeure partie se précipite de nouveau sous forme cristalline. Il est très soluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Le blanc de baleine est difficile à falsifier, car le moindre mélange d'un corps étranger lui fait perdre ses propriétés caractéristiques : sa dureté augmente, il perd son éclat nacré, ses cristaux deviennent plus petits. Le plus souvent on y mélange de la cire, mais si elle est en quantité un peu importante, la densité du blanc de baleine en est augmentée et sa solution dans l'éther devient laiteuse. On constate la présence du suif à l'odeur caractéristique qu'il dégage dans la fonte ou par l'odeur d'acroléine que répand, quand on l'éteint, la mèche qu'on y a trempée. Enfin, le blanc de baleine ainsi falsifié produit sur le papier une tache huileuse, ce qu'il ne fait pas à l'état pur. Le mélange d'acide stéarique le rend plus dur et détermine des boursofflures quand on le met en ébullition avec une solution de soude.

Exposé longtemps à l'air, le blanc de baleine jaunit et devient rance ; on le régénère en le faisant fondre et le traitant avec une solution diluée de potasse ou de soude caustique. Mis en ébullition avec une solution diluée de carbonate de soude, le blanc de baleine est à peine attaqué, ce qui le distingue de la stéarine. On l'emploie en stéarinerie, le plus souvent en mélange avec de la cire, car il fournit des bougies qui brûlent avec une flamme très claire et inodore.

La majeure partie du blanc de baleine du commerce provient d'Angleterre et d'Amérique ; il se vend en tonneaux de 200 et 400 kilogrammes. La sorte la plus fine est celle de provenance française dont on distingue deux qualités : la première est blanche et sèche, la seconde est jaunâtre, grasse et se présente sous forme de blocs rectangulaires du

poids de 15-16 kilogrammes. Le blanc de baleine anglais se présente sous forme de masses coniques de 125 kilogrammes. La sorte la plus mauvaise est celle d'origine américaine qui a une couleur jaune grisâtre et contient toujours une importante proportion d'huile.

**Analyse du blanc de baleine** <sup>(1)</sup>. — Pour examiner le spermaceti au point de vue de sa pureté, il est nécessaire de déterminer sa densité, son point de fusion, ses indices d'acide et de saponification. On détermine habituellement la densité en mettant le produit en suspension dans un liquide de densité connue (alcool dilué), mais les résultats fournis par cette méthode sont trop élevés, eu égard à la nature cristalline du spermaceti. Pour éviter cet inconvénient, on fait couler goutte à goutte du spermaceti sur une assiette mouillée, à la température de 20° C ; il se solidifie alors si rapidement qu'il ne prend pas la forme cristalline. Il vaut mieux cependant établir la densité à la température de l'eau bouillante. Le petit tableau suivant donne les résultats fournis par 12 échantillons de spermaceti :

|  | Minimum | Maximum |
|--|---------|---------|
| Point de fusion . . . . .                | 43° C   | 45° C   |
| Point de solidification . . . . .        | 42° C   | 44°,5 C |
| Indice d'acide . . . . .                 | 0,09    | 0,47    |
| Indice de saponification . . . . .       | 124,8   | 136,31  |
| Densité à 98-99° C. . . . .              | 0,8082  | 0,8160  |
| Densité à 15° C. (dans l'alcool) . . . . | 0,8960  | 0,9103  |
| Densité à 15° (par suspension) . . . .   | 0,9381  | 0,9510  |

*Recherche de la stéarine.* — On fait dissoudre 1 gramme de spermaceti dans 10 centimètres cubes d'éther de pétrole. Si la solution est trouble, il est probable que l'échantillon est adultéré. On l'agite alors avec un égal volume d'une

(1) L.-F. KEBLER. — *Rev. internat. des falsifications*, 10, 208.



solution d'acétate de cuivre à 1  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$  ; s'il contient seulement 2  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$  de stéarine, la couche d'éther de pétrole se colore en vert.

#### HUILES DE FOIE

**Fabrication.** — Les pêcheries de morue en Norvège, et, par suite, la production de l'huile de morue ont existé de temps immémorial ; mais ce n'est qu'après 1830 qu'on l'a fabriquée comme produit médicamenteux, et Bergen a été de tout temps le grand marché et le centre d'expédition de cette matière.

Pendant les 20 ou 25 premières années, on payait au même prix les huiles de toutes sortes ; aussi la fabrication était-elle grossière et les produits très communs. Ce n'est qu'en 1853 que M. P. Möller, pharmacien à Christiania, s'attacha à montrer que l'huile médicinale doit être préparée avec des foies frais et qu'il faut les soustraire au contact prolongé de l'air ; ce fut lui qui appliqua en Norvège le procédé de chauffage à la vapeur employé par M. Hogg, depuis 1849, dans les pêcheries de Terre-Neuve.

A partir de ce moment, le travail fut divisé : il y eut le pêcheur, le vendeur de foie et le fabricant d'huile, et l'on distingua l'*huile blanche* à la vapeur, l'*huile ambrée* ou jaune naturelle et l'*huile blanche-brune*.

L'*huile blanche* se prépare avec les foies de morue n'ayant passé que la nuit dans les filets ou sur les hameçons ; on enlève les foies en ayant soin de ne pas percer la vésicule biliaire, et après les avoir nettoyés et lavés avec soin, on les porte dans des bassines à double fond chauffées par la vapeur. L'huile extravasée et écumée est mise dans des barils en fer-blanc, exposés au froid, entièrement remplis et hermétiquement fermés ; il se précipite des corps gras solides que l'on sépare en tirant l'huile au clair, ou en la filtrant rapidement pour qu'elle soit le moins possible exposée au con-

tact de l'air ; ce produit solide représente le tiers de l'huile environ ; c'est la stéarine de poisson.

L'huile est jaune paille à peine, d'autant plus blanche et plus douce que les foies étaient frais lorsqu'elle a été préparée à basse température, comme nous venons de le dire, ce qui est d'autant plus facile que la pêche a lieu pendant l'hiver ; elle ne se fige pas à  $-4^{\circ}\text{C}$ , et on attache beaucoup d'importance à ce qu'il en soit ainsi, parce que les Anglais tiennent essentiellement à ce que l'huile reste limpide, sans dépôt dans les bouteilles pendant l'hiver.

Lorsque les foies sont vieux et altérés, l'huile est colorée, et d'un goût désagréable ; si la bile y a été mélangée, elle prend une saveur amère.

La fabrication de l'huile à la vapeur se généralise de plus en plus ; on l'a établie non seulement à terre, mais encore dans les bateaux à vapeur et dans les voiliers de pêche.

La saison de pêche commence en janvier et dure jusqu'au mois de mai, et si le froid a cessé, on embarque de la glace et de la neige.

La fabrication de l'*huile ambrée* ou jaune naturelle fait peu de progrès parce qu'elle est souvent effectuée par le pêcheur lui-même, sans soins, avec un outillage primitif, à l'air libre, à une température trop élevée.

Les foies plus ou moins altérés sont placés dans des bassines sans avoir été nettoyés ; il se déclare une fermentation qu'on laisse continuer trois ou quatre semaines, après laquelle l'huile est écoulée et mise en barils.

Les résidus de ces foies, chauffés doucement, donnent une seconde huile médicinale, après quoi on les chauffe fortement à feu nu et on les exprime : il en résulte une dernière huile très brune qui est employée pour le graissage des cuirs et le corroyage.

La troisième sorte d'huile, dite *blanche-brune*, est obtenue par la fermentation des foies en barils fermés qu'on débouche de temps en temps pour laisser échapper les gaz

de la fermentation ; celle-ci se prolonge jusqu'à la pourriture pendant plusieurs mois ; cette huile est alors écoulée ; elle est claire et de teinte brune peu foncée.

On en fabrique une grande quantité depuis les travaux de M. de Jongh qui la déclare supérieure aux autres par suite de la présence en quantité notable, de produits biliaires, acides et autres.

En Norvège les conditions sont très favorables à la pêche et à la production de l'huile de foie de morue, parce que les côtes sont extrêmement étendues et que la pêche a lieu sur ces côtes et non en haute mer, et parce que la température très basse se prête à l'obtention d'une huile de bonne qualité.

On fabrique sur la côte anglaise de Terre-Neuve beaucoup d'huile de foies frais. Un grand nombre de pêcheurs s'y adonnent presque exclusivement. Le bateau appelé *wary*, qu'ils montent à deux ou trois hommes, ne s'éloigne jamais des côtes et regagne la terre à la chute du jour.

Outre l'huile dont nous venons de parler, on fabrique à Terre-Neuve d'autres variétés qui se différencient par leur couleur : l'huile blanche, l'huile blonde ou jaune foncé, l'huile brune, l'huile noire.

A Saint-Pierre et à Miquelon, la pêche à la morue commence en mars et dure jusqu'à la fin d'août. Le bâtiment prend la haute mer où il reste jusqu'à ce que son chargement soit complet, ce qui a lieu en trois semaines environ. Il embarque à bord plusieurs petits canots plats, *doris*, que l'on met à flot lorsqu'on est arrivé sur un banc de poissons ; chacun d'eux porte deux hommes munis de lignes et le soir ils rejoignent le bâtiment où l'on sale la morue.

Les foies sont enlevés et mis à part dans des tonneaux ; à la rentrée du navire dans le port, ces tonneaux sont déposés sur la grève où ils séjournent souvent plusieurs mois avant qu'on s'occupe du traitement des foies. Cette opération est faite par des industriels spéciaux, les *bouilleurs*, qui

en extraient par la chaleur une huile brune, de mauvaise qualité <sup>(1)</sup>.

En Ecosse on extrait l'huile de foie par la pression. Les foies frais, nettoyés, coupés menu, sont mis dans des chaudières en tôle et chauffés à 80-90° C.; on a soin d'agiter constamment la masse qui, finalement, devient pâteuse. On la verse encore chaude dans de grands sacs en calicot qui servent d'abord de sacs à filtrer, puis de sacs à pressurer. L'huile qui s'en écoule directement constitue la sorte la plus claire et la meilleure. On met ensuite les résidus sous presse et l'on obtient une deuxième qualité d'huile. Les deux produits déposent, à 15° C, de la graisse solide dont on sépare la partie liquide par la filtration.

Une autre méthode consiste à chauffer la matière avec de l'eau jusqu'à 80° C, jusqu'à ce que toute l'huile se soit écoulée. Pendant les diverses périodes de la fonte on obtient de l'huile de différents degrés de pureté qu'on filtre à travers de la flanelle et qu'on débarrasse de la graisse solide par refroidissement.

**Propriétés physiques.** — D'après ce qui vient d'être dit, on comprend que la couleur de l'huile de foie puisse varier depuis l'incolore jusqu'au brun presque noir, de même que son odeur et sa saveur peuvent être nulles et aller jusqu'à être repoussantes.

Renard distingue les espèces suivantes : 1° l'huile de foie de morue blanche médicinale, faiblement colorée, insipide, sentant le poisson frais ; 2° l'huile blanche supérieure naturelle, presque semblable à la précédente, ne sentant que peu le poisson ; 3° l'huile blonde ordinaire, de couleur jaune et d'une saveur un peu forte ; 4° l'huile brune, de couleur rougeâtre, ayant une odeur et une saveur fortes ; 5° l'huile noire, d'un brun verdâtre, d'odeur et de saveur désagréables, employée en tannerie.

(1) Cf. A. RICHE. — *Journal de Pharm. et de Chim.*, 1891.

L'huile de foie a une densité variant de 0,870 à 0,830 à 15° C ; à cette température elle élimine de la graisse solide, bien qu'il y ait des sortes qui restent encore liquides à — 6° C. L'alcool froid dissout 2,5 à 10 % de cette huile ; l'alcool chaud de 2,5 à 40 %. Les huiles de foie sont très solubles dans l'éther ; elles constituent elles-mêmes d'excellents dissolvants, particulièrement pour la résine dont elles peuvent absorber une certaine quantité sans paraître plus épaisses.

**Propriétés chimiques.** — L'huile de foie de morue renferme de l'oléine, de la palmitine, de la stéarine, de la myristine, des acides sébacique, butyrique, caprique, valériannique, des composants du fiel, des traces d'ammoniaque, du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore, des sulfates et des phosphates de calcium, de magnésium, de sodium, etc. La teneur en iode est de 0,1 % au maximum. A. Gautier et L. Mourgues ont extrait de 1 kilogramme d'huile de foie blonde de 0,33 gr. à 0,50 gr. d'alcaloïdes suivants : butylamine, isoamyline, hexylamine, hydrolutidine (bases volatiles), asselline et morrhutine (bases fixes). Ils y ont trouvé, en outre, de la lécithine et de l'acide gaduinique <sup>(1)</sup>. D'après Christiani, elle contient 15 à 16 % d'acide palmitique, 70 à 74 % d'acide oléique et 9 % de glycérine. F. Jean y a trouvé 6 % de matière insaponifiable de composition inconnue. Pour saponifier 100 grammes d'huile de foie de morue, il faut 17,1 à 18,9 gr. de potasse caustique. L'huile de foie contient 87 à 92,7 % d'acides gras liquides.

**Falsification.** — L'huile de foie est souvent falsifiée par le mélange d'huiles de poisson, d'huile de déchets et d'huiles végétales.

**Emplois.** — L'huile de foie de morue est surtout employée en médecine. On la prescrit aux scrofuleux, aux phthisiques, aux tuberculeux, aux gouteux, etc. Pour les

(1) *Compt. rend.*, 1888, p. 110, 254.

rendre plus agréables au goût, Hager conseille d'y ajouter un peu de chloroforme. L'efficacité de l'huile de foie de morue est remarquable ; elle est due d'après les uns à sa teneur en brome, en iode ; d'après les autres, elle serait due simplement à l'acide oléique libre. S'il en était ainsi on pourrait aussi bien remplacer l'huile de foie de morue par un mélange composé de 100 parties d'huile d'olive et 6 parties d'acide oléique <sup>(1)</sup>. Les huiles de qualité inférieure sont employées dans l'industrie du cuir, dans la fabrication des huiles de graissage, etc.

**Sortes d'huiles de foie.** — On distingue les huiles des gadini et celles des plagiostomi.

Aux gadini appartiennent : le *gadus morrhua* ou grande morue, le *gadus cellarius* ou dorche, le *gadus carbonarius* ou petite morue, le *gadus palladius*, le *gadus molva* et le *gadus aeglefinus* (aiglefin).

Aux plagiostomi appartiennent le requin et la raie.

1° L'huile de requin est extraite du foie du requin commun (*Squalus carcharias*) et du requin monstre (*Sq. maxima*), etc. Les foies de ces animaux sont très riches en huile, mais ils la rendent difficilement, ce qui oblige à les réduire en petits morceaux. L'huile de requin est, de toutes les huiles de poisson, celle qui a la densité la plus faible : 0,87 à 0,88 à 15° C ; c'est d'ailleurs la plus légère de toutes les huiles. Elle possède une odeur et une saveur particulières, irritantes. Elle est jaune clair, reste liquide jusqu'à — 6° C. Elle est soluble dans 10 volumes d'alcool froid, ou dans 2,5 volumes d'alcool chaud, et dans 1 volume d'éther. Elle brûle avec une flamme claire, non fuligineuse, et sans carboniser la mèche. C'est la plus riche en iode. Marché : Londres.

2° L'huile de raies provient de la raie bouclée (*Raja clavata*) et de la raie blanche (*Raja batia*). Les foies de raies

(1) *Scientif. American*, 1888, p. 248.

sont petits et peu riches en huile. Celle-ci est jaune pâle ou jaune d'or ; elle a une odeur et une saveur moins désagréables que les autres huiles de foie. Elle n'a pas de réaction acide et possède une densité de 0,928 à 15° C ; elle est soluble à raison de 1,5 % dans l'alcool chaud, à raison de 14,5 % dans l'alcool froid et de 88 % dans l'éther bouillant. Elle est plus riche en iode que l'huile de foie de morue, et n'est presque pas modifiée par le chlore. On l'obtient dans le nord de la France, en Belgique et en Hollande.

#### ÉPURATION DE L'HUILE DE FOIE DE MORUE

L'épuration de l'huile de foie de morue présente de grandes difficultés en raison du grand nombre d'impuretés, de matières colorantes et odorantes qu'il s'agit d'éliminer.

Comme impuretés, ces huiles contiennent non seulement de l'albumine comme les huiles végétales, mais encore de la colle ; on élimine celle-ci en les chauffant avec une décoction de tan, de cachou ou d'autres matières tannantes. Certains raffineurs atteignent le même but par l'emploi de l'acétate de cuivre ou de plomb, de l'alun, etc. ; mais l'emploi de ces agents de précipitation revient beaucoup plus cher que celui des matières tannantes.

Pour épurer les huiles à mauvaise odeur et les débarrasser des produits de décomposition, on les traite par une solution aqueuse de chlorure de calcium et on abandonne le mélange à lui-même jusqu'à clarification. Mais, ce traitement ne supprime pas l'odeur spécifique des huiles de foie.

Simond, Sicard et Bonjour (Brevet 1852) agitent l'huile pendant quelque temps avec de la potasse caustique, employée à la dose de 3 à 4 %, suivant que l'huile est plus ou moins chargée de matières grasses. Par le repos, il se

forme ensuite une séparation de substances épaisses, tandis que l'huile devient limpide et presque complètement incolore ; les substances épaisses se précipitent au fond du vase ou surnagent suivant que l'huile était plus ou moins chargée de gélatine animale et d'acide phocénique qui la rendaient impropre aux usages industriels.

Un autre procédé consiste à agiter l'huile avec un lait de chaux faible ou avec des lessives, à décanner ensuite et filtrer.

L'Héritier et Dufresne ont proposé un autre procédé, approprié surtout pour l'épuration de l'huile de dauphin, de phoque, de baleine et de morue. On chauffe dans une cuve 48 kilogrammes d'huile, 10 kilogrammes d'eau non calcaire et 3 kilogrammes de lessive de potasse à 3° B. et on brasse le mélange, puis on le laisse en repos. Au bout de quelque temps, l'eau est devenue jaune rougeâtre et contient des flocons rougeâtres. On décante l'huile dans un autre récipient et on la traite par la vapeur pendant environ 15 minutes ; elle sépare alors des matières gélatineuses. On décante et on clarifie par filtration.

On peut également l'épurer par l'acide sulfurique ; l'application de ce procédé est même nécessaire pour l'huile destinée à l'éclairage. On dilue dans un kilogramme d'eau 80 grammes d'acide sulfurique anglais, on ajoute la solution à l'huile, on mélange et chauffe jusqu'à 70° C. Au bout de quelque temps on cesse le chauffage et l'on ajoute à l'huile 2 kilogrammes de noir animal ; finalement on filtre. L'huile ainsi épurée a une belle couleur, est inodore et donne une belle flamme. Lorsqu'elle est destinée à la savonnerie, l'huile de morue doit être blanchie au chlorure de chaux, après avoir été épurée par une lessive de soude.

Un autre procédé, de Davidson, est basé sur l'emploi du tan. On mélange avec l'huile de morue de l'écorce de chêne en poudre ou une décoction de tan ; quand le dépôt est



formé, on soutire. On ajoute ensuite à 100 kilogrammes d'huile un extrait de chlorure de chaux, obtenu avec 1 kilogramme de chlorure de chaux et 3 kilogrammes d'eau chaude, et l'on agite énergiquement. Il se forme un dépôt boueux, épais et blanc, que l'on enlève. Enfin, en remuant l'huile, on y verse de l'acide sulfurique dilué, on laisse en repos jusqu'à ce que le sulfate de chaux formé se soit précipité, puis on soutire l'huile et la lave à l'eau. Elle est devenue claire et inodore. Pour épurer des huiles fortement colorées, il faut employer jusqu'à 4 % de chlorure de chaux.

D'ailleurs, on abandonne de plus en plus l'ancien procédé de fabrication qui consiste à entasser les foies dans des tonneaux à fond perforé et à les y abandonner à la putréfaction. On obtient actuellement des produits de bien meilleure qualité en traitant la matière par la vapeur surchauffée dans des chaudières fermées. L'huile ainsi extraite est refroidie et débarrassée des matières solides qu'elle contient, et clarifiée ensuite par filtration.

Pour éviter l'oxydation des acides gras dans le traitement des foies par la vapeur, P. Møller, à Christiania, chasse l'air des chaudières employées pour la fonte des foies par un gaz inerte, tel que l'hydrogène ou l'acide carbonique. De plus, on envoie un faible courant de ce gaz dans la masse en cours de traitement afin de déplacer également l'air qu'elle a retenu et qui se dégage insensiblement sous l'action de la chaleur ; finalement on laisse refroidir la matière à l'abri de l'air dans l'atmosphère de gaz inerte. Ce procédé a été appliqué à la suite d'expériences qui démontrent que l'odeur spéciale propre aux huiles de foie médicinales même les plus fines est due à la présence d'oxyacides gras qui se forment dans les acides gras de l'huile par absorption d'oxygène pendant la fabrication. L'huile de foie préparée d'après le nouveau procédé contient toutes les matières grasses du foie dans toute leur pureté et telles qu'elles se trouvent dans les foies frais.

Heyerdahl <sup>(1)</sup> a étudié sur 400 kilogrammes de matière, l'huile de foie de morue obtenue dans le traitement des foies par la vapeur d'eau. Il en a séparé de l'acide stéarique (point de fusion 60° C), de l'acide palmitique contenant des traces d'autres acides (point de fusion 62° C), de l'acide oléique, de la gaduine, de la glycérine, de l'iode (0,002 %), des traces de brome, de la triméthylamine et de petites quantités d'acides gras volatils.

Il a étudié aussi l'influence de la durée de chauffage des foies sur la proportion d'acides gras libres que contiennent ces huiles. Contrairement aux prévisions, il a trouvé que la quantité d'acides gras libres diminue lentement à mesure que l'on prolonge l'action de la chaleur (de 20 à 80 minutes) et que l'on élève la température (de 62 à 85° C). Ceci est dû probablement à ce que les premières portions entraînées sont plus riches en acides gras libres, ou bien à la présence d'acides gras volatils, qui sont chassés peu à peu par l'action de la chaleur.

Pour vérifier le fait, il fit passer un courant d'air à travers des échantillons d'huile chauffés au bain-marie, et il trouva que la quantité d'acides gras libres diminuait progressivement.

Il a recherché ensuite si la rancidité était en rapport avec la quantité d'acides libres. Pour cela, il saponifia une certaine quantité d'huile et ajouta les acides gras ainsi obtenus, à de l'huile neutre. Le mélange, bien que renfermant 2 % d'acides libres, n'avait pas du tout l'odeur rance. Il en résulterait que la rancidité n'a aucun rapport avec la proportion d'acides gras libres.

La rancidité paraît être le résultat de l'action de l'air et de la chaleur sur l'huile. Les huiles contenues dans des flacons bien bouchés restent inaltérées durant des années.

(1) *Bullet. Soc. chim.*, 1888, 2.

Les huiles obtenues par le traitement des foies à la vapeur contiennent moins de 1 % d'acides gras libres (calculés en acide oléique); celles préparées par putréfaction des foies en renferment beaucoup plus. Voici quelques chiffres concernant ces dernières :

|                     |   |            |      |                 |   |
|---------------------|---|------------|------|-----------------|---|
| Huiles médicinales  | { | blonde . . | 3,78 | d'acide oléique | % |
|                     |   | ambrée. .  | 3,87 | »               | » |
|                     |   | brune . .  | 3,96 | »               | » |
| Huiles commerciales | { | ambrée. .  | 10,9 | »               | » |
|                     |   | brune . .  | 28,0 | »               | » |

Ces huiles, quoique fortement acides, n'ont ni l'odeur, ni la saveur des huiles rances.

Attfield a fait des expériences d'oxydation sur un échantillon d'huile de foie de morue qui, dix ans auparavant, avait été séparée en deux parties : l'une avait été placée dans un flacon exactement bouché, l'autre avait été exposée au contact de l'air dans un vase recouvert de mousseline. Ces deux échantillons, soumis ensuite à l'analyse, ont fourni les résultats suivants :

|                     | Huile pure | Huile oxydée |
|---------------------|------------|--------------|
| Carbone . . . . .   | 77,44      | 72,71        |
| Hydrogène . . . . . | 11,27      | 10,14        |
| Oxygène . . . . .   | 11,29      | 17,15        |

100 parties d'huiles de foie de morue avaient donc, en dix années, absorbé 51,6 fois leur volume d'oxygène.

#### CONTROLE DE LA PURETÉ DES HUILES DE FOIE

Toutes les huiles de foie possèdent une odeur et une saveur caractéristiques qui n'ont rien de bien agréable, mais qui, par l'habitude qu'on en acquiert, permettent de juger assez exactement de la pureté d'une huile. Les bonnes sortes sont falsifiées le plus souvent par le mélange

d'huiles de qualité inférieure ; les huiles médicinales ne le sont que par le mélange d'autres huiles.

Dans la recherche des falsifications il faut avant tout prendre la densité de l'huile. L'huile de foie qui a la densité la plus faible est celle du requin : 0,870 à 0,875 ; viennent ensuite l'huile de baleine avec une densité de 0,910 à 0,9250, l'huile de phoque (0,9150 à 0,9300), l'huile de foie de morue (0,9200 à 0,9250), les huiles de poisson (0,9250 à 0,9300). Ces indications ne s'appliquent qu'aux huiles de foie blondes et demi-brunes ; les huiles de nuance brun clair et foncé sont généralement plus lourdes de 0,005.

Un autre moyen d'appréciation de la pureté consiste dans la différence de solubilité dans l'alcool. Les huiles de requin et de baleine sont solubles dans l'alcool bouillant, la première dans la proportion de 15 %, la seconde y est très soluble, c'est-à-dire qu'un volume d'alcool dissout plus d'un volume d'huile, tandis que l'huile de foie de morue n'y est soluble que dans la proportion de 6 à 7 %, et les huiles de poisson à raison de 4 %. La solubilité dans l'alcool permet de reconnaître également la présence des huiles minérales et de celles de résine qui se distinguent aussi par leur facile solubilité dans l'alcool, mais qu'il faut déterminer de façon plus rigoureuse par leur non-saponification. On peut déceler la présence d'un peu de résine par agitation avec de l'alcool froid.

Pour reconnaître l'huile de foie de Dorsch, on agite 10 parties d'huile de foie avec 1 partie d'un mélange composé de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique dans un flacon ; l'huile de dorsch pure prend une teinte rouge rose et vire rapidement au jaune citron, tandis que les autres huiles de foie n'accusent pas aussi nettement le passage au jaune citron, mais prennent une teinte brune violette.

## RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

MM. Jorissen et Eug. Hairs ont vérifié <sup>(1)</sup> les différents procédés préconisés pour reconnaître les falsifications de l'huile de foie de morue, en les appliquant à des échantillons préparés par eux-mêmes ou fournis par divers praticiens.

*Densité à 15° C.* — Les chiffres obtenus varient entre 0,929 et 0,924 ; d'autres auteurs signalent des densités plus faibles (jusqu'à 0,920). La densité est donc très variable et ne présente pas une grande importance au point de vue de la recherche des falsifications.

*Essai au réfractomètre Abbé-Zeiss.* — Cet essai peut fournir d'utiles indications quand il s'agit de mélanges d'huiles de foie et d'huiles végétales ; il doit être fait à la lumière jaune, parce que l'huile de foie présente une zone colorée en bleu dans la région de la ligne d'extinction.

Les huiles de foie de morue pures donnent 82 à 76° (ce dernier chiffre peut être considéré comme un minimum), alors que les huiles végétales ont un degré réfractométrique moins élevé (huile de coton 67°,5). Les huiles de poisson ne peuvent, en général, être décelées par ce moyen, car elles marquent 65° à 78°.

Utz <sup>(2)</sup> a déterminé l'indice de réfraction de différentes huiles de foie de morue. Les résultats qu'il a obtenus prouvent que l'index de réfraction constitue un bon moyen de distinguer les huiles de Terre-Neuve de celles de la Norvège.

(1) *Journ. de Pharm. de Liège*, 1895, p. 253 et 1896, p. 1 et 35.

(2) *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 8, 304.

| Désignation des huiles   | Index de réfraction<br>$n_D$ à |        | Divisions<br>de l'échelle du<br>butyro-réfractomètre de Zeiss à |        |
|--|--------------------------------|--------|---|--------|
|  | 15° C.                         | 20° C. | 15° C.  | 20° C. |
| Lofoden . . . . .  | 1,4821                         | 1,4800 | 86,6  | 82,9   |
| Terre-Neuve . . . . .  | 1,4788                         | 1,4769 | 80,8  | 77,5   |
| « Finmarken » . . . . .  | 1,4806                         | 1,4790 | 83,9  | 81,2   |
| Brune. . . . .   | 1,4822                         | 1,4802 | 86,7  | 83,2   |
| Terre-Neuve . . . . .  | 1,4792                         | 1,4772 | 81,5  | 78,1   |
| « la vapeur par » . . . . .  | 1,4813                         | 1,4792 | 85,2  | 81,5   |
| « Alb. Ph. G. » . . . . .  | 1,4812                         | 1,4792 | 85,0  | 81,5   |
| « Alb. la vap. par. Ph. G. IV », huile<br>de foie médicinale à la vapeur, Lofoden                          | 1,4820                         | 1,4800 | 86,4  | 82,9   |
| « Alb. Ph. G. IV », huile de foie de<br>morue blanche, naturelle, extra-fine,<br>clarifiée à 0° C. . . . . | 1,4821                         | 1,4800 | 86,6  | 82,9   |
| « Alb. » surfine de Terre-Neuve (H. de<br>phoque) . . . . .  | 1,4791                         | 1,4770 | 81,3  | 77,7   |
| « Flav. » n° 2. . . . .  | 1,4795                         | 1,4775 | 82,0  | 78,6   |
| Huile de poisson brute, claire. . . . .  | 1,4821                         | 1,4800 | 86,6  | 82,9   |
| Huile de dauphin . . . . .   | 1,4708                         | 1,4682 | 67,7  | 63,6   |

Les indices de Köttstorfer, de Meissl et de Hehner, ainsi que le point de fusion des acides gras, ne fournissent que des données d'une importance secondaire.

*L'échauffement sulfurique* est une opération délicate lorsqu'on opère sur les huiles de foie, car elles s'échauffent fortement au contact de ce réactif : la masse se boursouffle au point de déborder parfois du récipient. Il faudrait, pour obtenir des résultats concordants, prendre des précautions spéciales.

En opérant sur 15 centimètres cubes d'huile et 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 63° B. on a obtenu 114° avec l'huile préparée d'après la pharmacopée belge. Trois autres échantillons d'huiles de foie de morue ont donné 93°, 104° et 107°.

Des huiles suspectes ou falsifiées ont donné 85° et 81°.

*Indice d'iode.* — La détermination de l'indice d'iode est

un des essais les plus importants. Les auteurs font observer, confirmant ainsi les recommandations données par d'autres auteurs, qu'il importe de faire réagir sur l'huile un excès notable de solution d'iode et de sublimé, et de ne procéder à la détermination de l'iode en excès que 6 heures au moins après qu'on a effectué le mélange. Ils ont observé, en outre, que l'indice d'iode diminue lorsque l'huile vieillit. Une huile fraîche donnant un indice d'iode de 163 ne donnait plus que 138,8 après 4 mois. Pour d'autres huiles pures, l'indice variait de 140 à 154,6 (140 est un minimum). Une huile falsifiée titrait 122,2.

*La température critique de dissolution* de l'huile de foie préparée d'après la formule de la pharmacopée, déterminée par M. Crismer, a donné 120° avec une acidité de 0,4.

Les auteurs rappellent ensuite les *réactions connues* ; la coloration obtenue en ajoutant à 1 gramme d'huile 3 gouttes d'acide sulfurique concentrée ; la coloration violette fugace que donne 1 goutte d'acide sulfurique ajoutée à la solution de 1 goutte d'huile dans 19-20 gouttes de sulfure de carbone. Il faut remarquer que la lumière agit sur les huiles de foie et qu'au bout de quelques mois la coloration violette obtenue par les réactifs ci-dessus devient très faible. Des échantillons suspects, ne donnant pas les caractéristiques des huiles de foie, se coloraient en bleu indigo ; d'autres ne donnaient pas de coloration.

L'acide nitrique fumant communique à l'huile de foie de morue une magnifique teinte rose feu. Les auteurs, qui attachent à cette réaction une certaine importance, la font en plaçant 10 à 15 gouttes d'huile dans un verre de montre et en faisant arriver en contact avec l'huile 3 gouttes de cet acide. La coloration rose feu se produit immédiatement. Si l'on mélange, le liquide prend la même coloration dans toute sa masse ; puis, la teinte rouge s'atténue et passe au jaune. Les huiles de poisson ne donnent pas cette réaction. Des huiles suspectes ont pris dans les mêmes

conditions une coloration bleue, passant ensuite au verdâtre.

MM. Jorissen et Hairs font remarquer qu'aucune de ces réactions, pas plus d'ailleurs que les réactifs d'Allen et de Welmans, ne permettent de déceler la présence de l'huile de coton dans l'huile de foie. Le réactif de Becchi peut être employé dans ce but ; mais il convient de faire observer que certaines huiles de foie pourraient donner lieu à la formation de sulfure d'argent.

Les auteurs s'occupent ensuite de l'action du froid sur l'huile de foie. La plupart des pharmacopées spécifient qu'à 0° C, l'huile de foie ne doit pas se figer ou ne doit pas abandonner une forte proportion de matières grasses solides. Ils font remarquer que l'huile préparée d'après la méthode indiquée par la pharmacopée belge abandonne au froid une certaine quantité de glycérides solides, mais sans se figer, alors que les huiles du commerce restent limpides parce qu'elles ont été soumises à l'action du froid lors de leur fabrication. Les huiles de poisson et les huiles suspectes se sont figées au point qu'il était possible de retourner le tube sans provoquer l'écoulement du produit.

Les huiles préparées par les auteurs avec des foies frais suivant les prescriptions de la pharmacopée donnent les réactions normales : elles abandonnent à 0° C des flocons de glycérides solides, mais elles restent fluides et fournissent les chiffres suivants :

|   |       |
|---|-------|
| Densité à 15° C . . . . .                         | 0,929 |
| Essai au réfractomètre Abbé-Zeiss à 75° . . . . . | 82°   |
| Indice de Köttstorfer . . . . .                   | 193   |
| Point de fusion des acides gras . . . . .         | 29°   |
| Indice d'iode . . . . .                           | 155,8 |
| Température critique de dissolution . . . . .     | 120°  |
| Acidité. . . . .                                  | 0,4   |

Comme conclusion, les auteurs font remarquer que la composition des huiles de foie de morue variant suivant



leur mode de préparation, et les données analytiques étant encore peu nombreuses, l'essai de ces huiles est plutôt délicat, et le chimiste, après avoir tiré parti de tous les procédés d'investigation dont il dispose actuellement, hésite parfois à se prononcer.

#### DIFFÉRENCIATION DES HUILES DE POISSON ET DES HUILES DE FOIE

Le Dr Vedrödi<sup>(1)</sup>, ayant reçu pour l'analyser un échantillon d'huile de poisson que son client disait impropre à adoucir le cuir, fut amené à faire des essais comparatifs sur l'huile de foie médicinale et l'échantillon reçu. En opérant d'après les méthodes usuelles, il a obtenu les résultats suivants :

| Eléments                        | Huile de poisson 0/0 | Huile de foie 0/0 |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|
| Eau . . . . .                   | 1,72                 | —                 |
| Acides gras libres . . . . .    | 9,15                 | 1,72              |
| Matière grasse neutre . . . . . | 75,95                | 89,40             |
| Acide oléique combiné . . . . . | 72,20                | 77,80             |
| Glycérine . . . . .             | 4,50                 | 8,88              |
| Insaponifiable . . . . .        | 27,80                | 1,00              |
| Densité . . . . .               | 0,925                | 0,930             |

On voit par ces chiffres la grande différence qui existe entre ces deux huiles au point de vue de leur teneur en acides gras libres et en matière insaponifiable. L'auteur estime, d'après ses essais, que le dosage de ces éléments suffit pour établir la valeur d'une huile de poisson pour le traitement des cuirs.

Un autre échantillon d'huile de foie, reçu d'une corroirie de Hongrie et très propre à assouplir le cuir, accusait à l'analyse 13,12 % d'acides libres et 1,36 % de matière insaponifiable.

(1) Dr VEDRÖDI. — *Chem. Zeitung*, 1895, p. 600.

L'auteur a encore analysé un grand nombre d'huiles de foie de provenances diverses ; voici les chiffres qu'il a obtenus :

| Désignation  | Acides gras libres<br>0/0 | Matière<br>insaponifiable 0/0 |
|--|---------------------------|-------------------------------|
| <i>Provenance Hambourg :</i>   |                           |                               |
| 1. Huile de foie médicinale . . . . .                                  | 2,8                       | 1,0                           |
| 2. Huile de foie des 3 couronnes, extra-<br>blonde . . . . .           | 10,8                      | 3,0                           |
| 3. Huile de foie blonde extra-fine. . .                                | 10,9                      | 6,0                           |
| 4. Huile de foie demi-brune . . . . .                                  | 24,8                      | 1,8                           |
| 5. Huile de foie brune . . . . .                                       | 53,8                      | 4,6                           |
| 6. Huile de foie ordinaire de Suède . .                                | 23,9                      | 51,3                          |
| <i>Huiles de Norvège :</i>   |                           |                               |
| 7. Huile de foie médicinale, ne se trou-<br>vant pas au froid. . . . . | 0,74                      | 1,0                           |
| 8. Huile de foie médicinale naturelle. .                               | 6,73                      | 0,6                           |
| 9. Huile de foie blonde. . . . .                                       | 9,49                      | 0,8                           |
| 10. Huile de foie demi-brune . . . . .                                 | 15,07                     | 0,8                           |
| 11. Huile de foie brune . . . . .                                      | 38,92                     | 2,7                           |
| <i>Huiles de Hongrie :</i>   |                           |                               |
| 12. Huile de foie marque I . . . . .                                   | 7,05                      | 49,4                          |
| 13. Huile de foie marque II . . . . .                                  | 23,18                     | 82,0                          |
| 14. Huile de foie marque Margo. . . .                                  | 13,12                     | 1,36                          |
| 15. Huile de foie marque Posalaki . . ,                                | 9,15                      | 27,80                         |
| 16. Huile de résine marque Rickl . . .                                 | 25,42                     | 95,80                         |

Ces chiffres montrent : 1° que toutes les huiles de poisson, même les huiles médicinales de morue, contiennent des acides libres et des matières résineuses ; 2° que ces matières sont en proportions plus faibles dans les huiles pures que dans les huiles impures. L'auteur ne veut pas trancher la question de savoir si les acides gras libres et les matières résineuses doivent être considérés comme des composants naturels de ces huiles, même lorsqu'ils s'y trouvent en proportions importantes. Mais, il est intéressant de connaître la

limite au delà de laquelle ces éléments rendent les huiles impropres à assouplir le cuir. L'auteur conseille aux intéressés de stipuler, lors des achats d'huile de foie, que celles-ci ne doivent pas contenir plus de 15 % d'acides gras libres ni plus de 3-4 % de matière insaponifiable.

**Production d'huile de foie de morue de Norvège.** — (U. S. C. R., n° 1843, 6 janv. 1904). — La meilleure huile de foie est celle extraite du foie de morue aux îles Lofoden aux débuts de la pêche qui se fait en hiver. A cette époque de l'année (janvier, février et partie de mars), les foies sont généralement de couleur claire, lourds et riches en huile ; celle-ci est extraite des foies, soigneusement triés, par la vapeur, dans des appareils très simples. Le produit ainsi obtenu est clair, presque insipide et absolument inodore. Les îles présentent de grands avantages sur les continents pour la production d'une huile pure ; la pêche annuelle de la morue y atteint 30.000.000 de pièces. Différant en cela des autres districts du pays, la morue est à peu près le seul poisson qu'on pêche à cette époque de l'année, ce qui est déjà une garantie contre le mélange des foies de morue avec ceux d'autres poissons. L'huile fournie par ces derniers est plus foncée, contient moins de matière grasse, ses propriétés médicinales sont moindres. L'année 1903 a été exceptionnelle au point de vue des pêcheries norvégiennes. Dans les années ordinaires, les bancs de poissons arrivent au commencement de janvier, mais cette année, le poisson ne fit son apparition que vers le 15 mars, et en quantité tellement faible que la production d'huile ne fut que de 3.000 barils contre 30.000 dans les années ordinaires. La qualité fut aussi médiocre que la quantité fut faible. Alors que dans les années normales il faut 4.500 foies pour faire un baril d'huile médicinale de 100 kilogrammes, il en a fallu 40.000 en 1903 pour produire la même quantité. Les prix de l'huile médicinale de première qualité ont été les suivants pendant les trois dernières années franco bord Christiania :

En 1901, 56 kroner par baril ; en 1902, 130 kroner par baril ; en 1903, 400 kroner par baril ; dans ces prix est compris le logement qui est un estagnon en étain entouré de bois.

#### HUILES DE POISSONS OU DE DÉCHETS

*Fabrication.* — L'huile de poisson est extraite des déchets résultant de la préparation des harengs, des sardines et d'autres poissons en vue de la vente pour l'alimentation. Ce sont surtout les têtes, les intestins, qui constituent ces déchets. On y ajoute également des poissons entiers mis au rebut et qui, par suite d'une conservation prolongée, commencent à se décomposer. On fait cuire à l'eau les poissons et les déchets dans des chaudières en tôle, on décante l'huile qui surnage le liquide, on la clarifie par le repos ou la filtration et on la met en barriques.

A. Dohrmann a pris un brevet qui a pour objet le traitement des poissons et déchets de poisson par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique (Brevets allemands n<sup>os</sup> 14.502 et 16.532, 18 oct. 1880, et 13 févr. 1881). Le traitement est le suivant : On trempe les poissons et les déchets pendant quelques jours dans un bain d'acide à 40° B. ( $d = 1,53$ ), ce qui correspond à une teneur de 63 % d'acide sulfurique ; on sépare ensuite les matières solides au moyen d'un tamis et les fait cuire pendant 2 ou 3 heures dans de l'eau chauffée à la vapeur. La chair et les os tombent au fond, tandis que l'huile (10 à 12 %) se réunit à la surface. D'après Moltrecht (Brev. all. 23.974, du 27 févr. 1883), les déchets doivent être chauffés dans une cuve ouverte ou dans une chaudière fermée jusqu'à ce qu'ils soient réduits en bouillie. Celle-ci est ensuite traitée dans un appareil centrifuge dont le mouvement de rotation a pour effet de séparer l'huile des parties solides.

L'huile de hareng est préparée par la cuisson dans l'eau :

lorsque la matière est réduite en bouillie, on ajoute de l'eau froide et décante l'huile qui se réunit à la surface. On la laisse déposer, on la filtre et la met en barrique.

L'huile de sardines est le plus souvent extraite par pression des poissons entiers. L'huile refroidie dépose des matières solides qu'on sépare ensuite par filtration. La graisse solide constitue ce qu'on appelle le suif de poisson.

*Propriétés chimiques et physiques.* — On sait peu de chose relativement aux propriétés chimiques des huiles de poisson. Leur composition est analogue à celle des huiles de phoque et de baleine. Elles renferment à l'état frais une importante proportion de graisse solide. Leur couleur est jaune pâle ou brune. Densité 0,925 à 0,930 à 15° C. Audessous de 0° elles déposent de la stéarine. Elles sont solubles à raison de 2 % dans l'alcool froid, de 3,50 % dans l'alcool chaud, et de 250 % dans l'éther.

Ces huiles sont employées pour l'éclairage, la corroirie et la fabrication des lubrifiants.

**Classification des huiles de poissons.** — Les huiles de poisson sont classées suivant leur provenance, mais elles sont le plus souvent mélangées. Voici d'ailleurs les principales sortes :

1° *L'huile de hareng.* — Elle est très fluide, de couleur assez claire, et très propre à l'éclairage. Elle se consume lentement, produit une flamme moins fuligineuse que l'huile de navette et dégage une odeur moins forte que l'huile de poisson ordinaire. L'huile de hareng russe serait au contraire épaisse. Celle d'Astrakan répand une odeur d'urine dont on la débarrasse en la chauffant à une température de 280° C ou à une température moins élevée en l'additionnant de chlorure de chaux.

2° *Huile de sardine.* — On ne possède guère de renseignements sur cette huile. W. Eimer nous fournit quelques indications sur l'huile de sardine japonaise (1). Cette huile

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1885, p. 1.088.

est préparée soit avec des sardines, soit avec des harengs ; elle est fabriquée principalement à l'île Yesso, sur la côte orientale de la presqu'île d'Awa. Les poissons, auxquels on ajoute également des déchets de poissons, sont cuits à l'eau dans des chaudières en métal, d'une contenance d'environ deux hectolitres, pendant quatre heures.

L'huile surnage ; on l'enlève au moyen de bassines. D'autres fois, lorsque la pêche a été très abondante, et quand les ouvriers font défaut, les tas de poissons pourrissent, l'huile s'écoule d'elle-même en grande partie, et le reste s'obtient avec la plus grande facilité par expression ou avec de l'eau, mais le produit a une couleur brune et une odeur très désagréable.

C'est probablement une huile préparée de la sorte qui a fait l'objet des premières importations en Europe, qui n'ont eu d'ailleurs aucun succès.

Ce procédé d'extraction diffère de celui généralement employé pour la fabrication des huiles de morue pour lesquelles on n'emploie que le foie de poisson, dont la matière grasse est fluide à la température ordinaire, tandis que l'huile du Japon renferme, outre l'huile, la matière grasse contenue dans la chair du poisson. Cette huile se fait principalement remarquer par sa mauvaise qualité et son odeur insupportable ; elle est fabriquée avec une espèce particulière qui lui donne ses propriétés essentielles.

Elle se compose de :

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| Huile liquide . . . . .            | 70 % |
| Matières grasses solides . . . . . | 30 » |

Son point de fusion varie entre 20 et 22° C, température à laquelle l'huile commence à couler.

L'huile brute ainsi obtenue est expédiée telle quelle à Tokio et à Yokohama, dans des tonneaux en bois blanc, d'une contenance d'environ 75 litres.

A Yokohama, l'huile de sardine est raffinée. A cet effet, elle est mise dans des chaudières en fonte de 100 litres de capacité, chauffée à une température de 50 à 60°C. pendant une heure ; elle est ensuite transvasée dans des cuves en bois et laissée en repos. Elle se sépare alors en trois couches : la supérieure est formée par de l'huile liquide, claire, la moyenne est une graisse solide, et enfin la couche inférieure est constituée par de l'eau renfermant des matières albuminoïdes et des débris de chair de poisson.

L'huile liquide est mise en barils. Elle se vend à Hambourg à 47-50 fr. les 100 kilogrammes suivant qu'elle est brune ou claire.

La graisse solide est refondue, filtrée à travers un lit d'herbes serrées, puis coulée dans des caisses où elle se prend en masse par refroidissement. Cette graisse, appelée suif de poisson, stéarine de poisson, est jaune ; elle est vendue 43 francs les 100 kilogrammes à Rotterdam (Villon).

**Huile de poisson de l'Indo-Chine.** — La production de cette graisse de poisson est également très importante dans nos colonies de l'Indo-Chine. Le pays producteur par excellence est le Cambodge où elle peut s'élever à 1.000 tonnes en temps normal.

Le Tonkin, l'Annam, la Cochinchine en produisent également. Les pêcheurs extraient la graisse du poisson de la même manière que les Japonais. C'est une graisse blonde, parfaitement homogène, sans grandes impuretés, expédiée en caisses de 35 kilogrammes et vendue à Marseille 50 à 60 francs les 100 kilogrammes.

Cette graisse a été étudiée par Villon ; son point de fusion est d'environ 24° C ; le point de fusion des acides gras retirés d'après la méthode de Dalican et Jean est de 30-31° C, ce qui correspond à une composition en acide gras de :

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Acides gras concrets . . . . . | 28 % |
| Acide oléique . . . . .        | 72 » |

L'analyse complète a fourni les chiffres suivants :

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| Eau . . . . .                  | 5,52 %  |
| Oléine . . . . .               | 57,18 » |
| Margarine ou stéarine. . . . . | 35,11 » |
| Acide oléique libre. . . . .   | 1,50 »  |
| Iode . . . . .                 | 0,11 »  |
| Débris organiques . . . . .    | 0,20 »  |
|                                | <hr/>   |
|                                | 99,62 » |

L'alcool ne la dissout pas entièrement et laisse un faible résidu qui paraît être de la stéarine. La solution alcoolique rougit le tournesol.

L'ammoniaque donne un savon blanc ; la potasse un savon jaune clair.

Le noir animal et le charbon de bois ne lui enlèvent même pas une partie de son odeur et de sa couleur.

Le permanganate de potasse, le chlorure de chaux, le chromate de potasse, l'acide sulfurique en présence d'un peu de salpêtre lui enlèvent une grande partie de son odeur.

Cette graisse de poisson peut être employée soit pure, soit mélangée avec des suifs ou d'autres corps gras, dans l'industrie de la corroirie.

On a également essayé de l'employer en savonnerie ; mais on a remarqué qu'en appliquant la méthode généralement suivie pour la fabrication des savons, la saponification n'est jamais complète et le savon ainsi obtenu ne se sépare pas facilement de l'eau mère. Il est spongieux et sans consistance. En mélangeant la graisse de sardine soit avec de l'huile, soit avec de l'acide oléique ou toute autre matière grasse employée dans la fabrication des savons, on en obtient un savon de très bonne qualité dont l'odeur est à peine sensible.

On peut l'employer aussi comme matière lubrifiante, vu son état particulier, son onctuosité et sa composition.

*Huile de thon.* — Elle provient du poisson connu sous ce nom et qu'on pêche sur les côtes d'Italie et sur les côtes



asiatiques de la mer Noire. Elle est de consistance épaisse, butyreuse ; sa couleur est jaune clair. Sa densité est de 0,925 à 15° C. A la température de 0° C elle prend la consistance du miel épais, et à — 5° C elle se solidifie complètement.

Sa composition est la suivante (Villon) :

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| Eau . . . . .                   | 5,44 %   |
| Oléine . . . . .                | 60,22 »  |
| Margarine et stéarine . . . . . | 30,99 »  |
| Acide oléique libre . . . . .   | 3,29 »   |
| Débris organiques . . . . .     | 0,06 »   |
|                                 | <hr/>    |
|                                 | 100,00 » |

Elle est employée principalement en corroirie.

L'*huile d'anchois* est généralement trouble ; elle dépose de la matière grasse, solide au froid.

L'*huile de menhaden* provient du pougg, poisson voyageur qu'on trouve pendant le mois de mai sur toute la côte orientale d'Amérique. Le menhaden ressemble au hareng ; mais il est si gras qu'il est impropre à la consommation. En Amérique on en extrait des quantités d'huile considérables ; elle est employée à la place des huiles de foie et de baleine dans les tanneries. Soigneusement épurée, elle sert également pour l'éclairage des mines de charbon. Elle est livrée au commerce dans des fûts de pétrole. Elle est connue aussi sous le nom d'huile de poisson américaine.

L'*huile de saumon* (*salmo phymallus*) est jaune, de saveur douce, rappelant vaguement l'huile de poisson ; elle peut être employée pour la fabrication du savon.

#### QUANTITÉS DE MATIÈRE INSAPONIFIABLE CONTENUES DANS LES HUILES DE POISSON

Fahrion <sup>(1)</sup> a examiné un grand nombre d'huiles de poisson dans le but de déterminer leur teneur en cholestérol ;

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1893, p. 140-141.

les résultats qu'il a obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| Numé-<br>ros | Noms des huiles   | Couleur                  | Insapo-<br>nifiable<br>0/0 |
|--------------|---|--------------------------|----------------------------|
| 1            | Huile de foie (médicinale) traitée par la vapeur. . . . . | Jaune clair              | 0,61                       |
| 2            | Huile de foie (médicinale) traitée par la vapeur. . . . . | Presque incolore         | 0,64                       |
| 3            | Huile de foie (médicinale) traitée par la vapeur. . . . . | Jaune clair              | 0,98                       |
| 4            | Huile de foie médicinale . . . . .                        | Jaune rougeâtre          | 0,54                       |
| 5            | Huile de foie médicinale . . . . .                        | Jaune                    | 1,08                       |
| 6            | Huile de foie médicinale . . . . .                        | Jaune clair              | 1,44                       |
| 7            | Huile de foie commerciale jaune . . . . .                 | Jaune                    | 0,63                       |
| 8            | Huile de foie commerciale jaune . . . . .                 | Jaune                    | 1,18                       |
| 9            | Huile de foie anglaise . . . . .                          | Jaune rougeâtre          | 2,62                       |
| 10           | Huile de foie brune. . . . .                              | Brune                    | 1,82                       |
| 11           | Huile de foie brune. . . . .                              | Brune                    | 2,23                       |
| 12           | Huile de foie brune. . . . .                              | Brune                    | 2,68                       |
| 13           | Huile de foie suédoise, 3 couronnes. . . . .              | Brune                    | 1,40                       |
| 14           | Huile de poisson. . . . .                                 | Jaune clair              | 0,61                       |
| 15           | Huile de poisson. . . . .                                 | Rouge                    | 0,82                       |
| 16           | Huile de poisson du Levant. . . . .                       | Rouge jaunâtre           | 1,43                       |
| 17           | Huile de poisson du Japon . . . . .                       | Jaune                    | 0,56                       |
| 18           | Huile de poisson du Japon . . . . .                       | Rouge                    | 0,65                       |
| 19           | Huile de poisson du Japon . . . . .                       | Brune                    | 1,44                       |
| 20           | Huile de sardine. . . . .                                 | Rouge jaunâtre           | 0,62                       |
| 21           | Huile de sardine. . . . .                                 | Rouge                    | 0,66                       |
| 22           | Huile de poisson de Norwège . . . . .                     | Rouge jaunâtre           | 0,65                       |
| 23           | Huile de poisson de Norwège . . . . .                     | Brune jaunâtre<br>opaque | 1,26                       |
| 24           | Huile de poisson de Norwège . . . . .                     | Brune                    | 1,37                       |
| 25           | Huile de phoque, Astrakan . . . . .                       | Jaune                    | 0,49                       |
| 26           | Huile de phoque, Astrakan . . . . .                       | Rouge jaunâtre           | 0,50                       |
| 27           | Huile de requin . . . . .                                 | Rouge jaunâtre           | 0,93                       |
| 28           | Huile de requin . . . . .                                 | Jaune                    | 1,24                       |
| 29           | Huile de requin . . . . .                                 | Rouge                    | 4,44                       |
| 30           | Huile de requin traitée à la vapeur . . . . .             | Jaune clair              | 5,27                       |

### STÉARINE OU SUIF DE POISSON <sup>(1)</sup>

Le suif de poisson est la graisse solide que déposent dif-

(1) W. Eitner, *Leather Trades Circ. and Rev.*, 1894, p. 1.035.

férentes huiles de poisson aux basses températures ; cette matière étant bon marché, est employée dans un grand nombre de tanneries, principalement comme dégras. Le suif de poisson obtenu du lard de baleine n'exige pas un raffinage bien soigné, et vaut le suif de bœuf pour assouplir le cuir. Le suif extrait de l'huile de poisson du Japon contient une substance qu'on a appelée colle de poisson ; en réalité c'est une matière qui tient à la fois de la résine et du caoutchouc. Cette matière rend le suif absolument impropre à son emploi : elle empêche la matière grasse de pénétrer dans le cuir et fait qu'elle reste à la surface. Le suif de poisson qu'on trouve actuellement sur le marché est exempt de cet élément nuisible ; sa coloration est beaucoup plus claire que celle du suif brut. Il fond à 42° C et n'est pas si dur que le suif de bœuf. A l'état raffiné, il se présente sur le marché sous forme de galettes pressées, et possède une odeur analogue à celle du dégras de chamoisage. Eitner le recommande comme succédané du suif de bœuf.

Nous reproduisons, pour terminer ce chapitre, les constantes des principales huiles d'animaux marins, établies d'après les analyses de H. Bull :

*Constantes des Huiles d'animaux marins, d'après les analyses de H. Bull <sup>(1)</sup>*

| Désignation   | Indice d'acide | Indice de saponification | Indice d'iode | Densité à 15° | Insaponifiable<br>o/o | Acides gras non saturés<br>o/o | Indice d'acide de ces acides | Indice d'iode de ces acides |
|---|----------------|--------------------------|---------------|---------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Huile de foie de morue (Dorsch) du Japon . . . . .    | 5,68           | 184,7                    | 140,8         | 0,9272        | 2,67                  | 11,61                          | 182,8                        | 341,8                       |
| Huile de foie de morue blanche, Lofoden . . . . .     | 13,00          | 183,7                    | 144,6         | 0,9232        | 2,16<br>2,15          | 17,22<br>17,70                 | 202,2                        | 314,0                       |
| Huile de foie de morue brune, Hambourg . . . . .      | 31,90          | 175,2                    | 147,9         | 0,9310        | 7,89                  | 13,04                          | 193,7                        | 319,5                       |
| Huile de sardine claire du Japon . . . . .            | 2,2            | 189,0                    | 134,1         | 0,9283        | 19,6                  | 12,12                          | 188,2                        | 285,8                       |
| Huile de hareng . . . . .                             | 1,8            | 170,9                    | 131,0         | 0,9215        | 10,63                 | 10,48                          | 175,0                        | 296,2                       |
| Huile de hareng brune d'Angleterre . . . . .          | 40,2           | 184,8                    | 132,7         | 0,9391        | 2,64                  | 11,49                          | 194,0                        | 317,0                       |
| Huile de baleine arctique raffinée . . . . .          | 1,9            | 185,0                    | 117,4         | 0,9234        | 2,41                  | 7,19                           | 206,3                        | 300,3                       |
| Huile de baleine arctique brute, d'Amérique . . . . . | 2,5            | 183,9                    | 127,4         | 0,9222        | 1,37                  | 8,83                           | 201,4                        | 275,5                       |
| Huile de marsouin . . . . .                           | 0,75           | 203,4                    | 126,9         | 0,9211        | 2,01                  | 14,30                          | 313,2                        | 285,4                       |
| Huile de <i>sunfish</i> . . . . .                     | 2,15           | 147,6                    | 102,7         | 0,9010        | 24,12                 | 10,66                          | —                            | 340,5                       |
| Huile d'esturgeon . . . . .                           | 0,23           | 186,3                    | 125,3         | 0,9236        | 1,78                  | 9,53                           | 199,7                        | 281,6                       |
| Huile de requin, Japon . . . . .                      | 0,88           | 163,5                    | 136,0         | 0,9177        | 2,54                  | 8,57                           | 183,0                        | 312,5                       |
| Huile de phoque, Terre-Neuve . . . . .                | 0,77           | 190,6                    | 143,4         | 0,9266        | 0,83                  | 11,96                          | 182,8                        | 330,0                       |

<sup>(1)</sup> *Chem. Zeitung*, 1899, p. 996.

## ANNEXE

LA PÊCHE DES REQUINS <sup>(1)</sup>

Les requins abondent dans la plupart des mers du globe. Ces animaux voraces détruisent des quantités énormes de poissons et ne paraissent jamais rassasiés.

On a songé à utiliser industriellement les différentes parties de ces animaux, dont la capture est devenue un métier lucratif.

Le foie du requin contient une huile d'une belle couleur qui ne devient jamais trouble et qui possède des vertus médicinales comparables à celles de l'huile de foie de morue. La peau, séchée, prend la dureté et le poli de la pierre ; elle est marbrée et possède une ressemblance avec le corail fossile. Les bijoutiers s'en servent pour fabriquer des objets de fantaisie, les relieurs pour en faire du *chagrin*, les menuisiers pour polir le bois.

Les ailerons sont très recherchés sur les marchés chinois ; on les fait mariner et on les sert à la fin du dîner comme un hors-d'œuvre que les estomacs les plus rassasiés ne dédaignent pas. La tonne d'ailerons se vend communément à Sidney, 28 livres (700 francs). Sur certains marchés d'Europe on voit également mis en vente des quartiers de requins ; mais les ailerons sont transformés en colle de poisson qui rivalise avec la colle d'esturgeon préparée en Russie. On sait que la colle de poisson est employée en quantités considérables pour clarifier les bières, les vins et les liqueurs. On s'en sert aussi pour donner à la soie du

(1) D'après la *Rev. Maritime et Coloniale*, 1894.

soutien, pour la préparation du taffetas d'Angleterre, comme réactif en chimie, etc.

Les dents du requin sont très estimées par les habitants des îles Ellis et autres archipels : ces dents tranchantes, en forme de scie et extrêmement solides, sont transformées par eux en armes de guerre redoutables. Elles font des blessures si profondes que, pour s'en préserver dans les combats, les naturels se munissent de boucliers en cordes.

La chair des requins, bien que peu estimée, à cause de sa saveur huileuse, possède, suivant certains spécialistes, des qualités nutritives plus sérieuses que celle des autres poissons ; on va jusqu'à la comparer à la viande de bœuf et à celle de mouton. Les Chinois, cependant, ne la mangent qu'exceptionnellement ; ils n'apprécient que les ailerons. Dans certains pays, on utilise la chair et squelette pour la fabrication d'un guano qui paraît posséder des principes fertilisants appréciés. La seule partie de l'animal qui ne semble pas encore avoir trouvé son emploi est la nageoire caudale, dans laquelle le requin paraît concentrer sa puissance. Préjugé ou non, les gourmets n'ont pas encore osé s'attaquer à ce morceau de résistance.

La chasse du requin se fait sur une grande échelle sur les côtes de Tasmanie, aux îles Havaï, dans les mers d'Islande, de Chine, de Norvège, de l'Inde, sur les côtes orientales de l'Afrique, dans le golfe Arabique.

Les Islandais surtout font un commerce considérable d'huile de requin. Une flotte de 100 bâtiments est engagée, chaque année, dans cette industrie. Dès que le requin est capturé, il est débarrassé de son foie, et le corps de l'animal est immédiatement rejeté à la mer. Tous les quinze jours ou toutes les trois semaines, les navires retournent à leur port d'armement, rapportant de 100 à 120 barils de foies, que l'on soumet à l'ébullition dans de petits hangars noirs et empestés ; puis l'huile est envoyée en Allemagne.

Les requins capturés en Islande appartiennent à l'espèce *Læmargus borealis*. Leur taille varie beaucoup ; elle atteint jusqu'à 18 et 20 pieds (5<sup>m</sup>,50 à 6<sup>m</sup>,10) : le diamètre, à la partie la plus épaisse du corps, est de 4 à 5 pieds (1<sup>m</sup>,21 à 1<sup>m</sup>,52). La quantité d'huile que peut rendre le foie d'un individu atteint de 4 à 5 gallons (18<sup>lit</sup>,172 à 22<sup>lit</sup>,715). Les foies riches en matières grasses donnent les deux tiers de leur volume d'huile ; les autres ne donnent qu'une valeur représentative de 1 à 1 1/2.

Quand les foies sont amenés à terre, on les met dans des cuves où ils demeurent jusqu'à ce que les matières solides se soient déposées au fond ; puis on transvase toute la portion liquide dans des chaudières où elle est soumise à l'ébullition devant un feu ardent. L'huile obtenue de cette manière a une teinte plus ou moins foncée, suivant le degré de décomposition des foies avant l'ébullition et suivant la température à laquelle l'huile a été chauffée. La quantité d'huile extraite représente en moyenne les deux tiers du volume brut du foie. On reconnaît une raffinerie d'huile de requin à une très grande distance, tant l'odeur qui s'en dégage est insupportable. Depuis quelques années, on pratique l'épuration à la vapeur, et les foies traités par ce moyen sont utilisés aussi frais que possible. L'huile obtenue est plus fine, plus claire et a moins d'odeur, mais le rendement est plus faible. Les autres parties du corps du requin renferment toujours une quantité considérable d'huile qui pourrait probablement être extraite par pression ; les résidus seraient ensuite traités comme engrais.

Les équipages des bateaux engagés pour cette pêche gagnent environ 35 shillings (44 fr. 75) par mois, avec une prime de 6 d. (0 fr. 60) par baril de foies. Le capitaine gagne 2 sh. 3 d. (2 fr. 80) par baril pour le premier cent de la saison de pêche et 3 sh. 4 d. (4 fr. 15) par baril pour le reste de la campagne.

Dans les eaux de la Nouvelle-Zélande <sup>(1)</sup>, on ne rencontre pas moins de 15 espèces de requins appartenant à la famille des *carchariidæ*, des *lamnidæ*, des *notidanidæ*, des *scylliidæ*, des *cestraciontinidæ* et des *spinacidæ*.

Parmi les *lamnidæ*, le requin-tigre (*tiger shark*. — *Lamna glauca*) est le plus répandu sur les côtes de la Nouvelle-Galles du Sud et de la Nouvelle-Zélande. Il mesure de 3 mètres à 3<sup>m</sup>,70, mais il est un peu moins gros que ses congénères.

Le requin communément appelé « chien de mer » (*dog-fish*. — *Scyllium laticeps*) abonde également dans les eaux de la Nouvelle-Zélande. C'est l'ennemi le plus redoutable des pêcheurs de morue. « Le chien de mer » se jette sur les morues prises à l'hameçon et les avale. On cite un bateau-pêcheur qui, sur 130 poissons pris à la ligne, ne put en sauver que six en tout. Le « dog-fish » est aussi très commun en Angleterre et dans d'autres mers d'Europe ; sa peau fournit le type du chagrin. Ainsi que le savent ceux qui ont fait la pêche de cette sorte de requin, la partie extérieure de la peau est douce comme du satin, l'intérieure, au contraire, est si rugueuse qu'elle blesse la main au toucher ; aussi utilise-t-on cette propriété pour le polissage des surfaces raboteuses.

Le « chien de mer épineux » (*spined dog-fish*. — *Acanthias vulgaris*) est une autre espèce de requin très répandue sur tous les points du globe. Sa caractéristique est sa peau épineuse qui est pour l'animal une arme de défense redoutable. Quand il est capturé à bord d'un navire, ce requin cherche à frôler les mains des pêcheurs auxquels il peut faire de sérieuses blessures qui, au bout de quelques jours, se tuméfient et peuvent être envahies par la gangrène. Aussi, quand un de ces requins est capturé, les pêcheurs cherchent-ils à le saisir par la queue et à l'acculer contre un

(1) *Handbook of the fishes of New-Zeeland*, par Sherrin. — Auckland.



des bords du bateau pour le réduire à l'inaction. Dans certains endroits, on sale et on fait sécher sa chair qui entre, pour une large part, dans la nourriture des habitants des Nouvelles-Hébrides, où elle est vendue sous le nom de « Saumon de Darwin ».

Les méthodes de préparation de l'huile de requin ont été fort améliorées depuis quelques années. Nous parlerons ici des procédés employés à l'usine de Slamsund. La première opération est celle du triage : des hommes séparent attentivement les foies bons des foies mauvais ; tous doivent provenir de requins pêchés le jour même. Les foies provenant d'animaux gras et bien portants sont blanchâtres, ceux pris à des animaux malades sont verdâtres ; enfin, ceux appartenant à des bêtes maigres sont rouges. On est surpris de voir combien est grande la proportion de foies appartenant à ces deux dernières catégories. Quand la sélection est faite, on place les organes en bon état dans une cuve dans laquelle ils sont lavés à l'eau chaude, puis placés devant un feu vif pour les égoutter. Ensuite, on les dépose dans de grandes chaudières rondes (essoreuses) environnées de vapeur à une pression *maxima* de 5 livres. Les foies sont soumis à une ébullition très lente durant huit heures, après quoi l'huile est filtrée deux fois à travers du coton et mise dans de grands barils de fer hermétiquement soudés. Le produit est alors limpide et blanc et semble parfaitement pur, mais la préparation n'est pas terminée. L'huile est envoyée à Christiania, où elle est l'objet d'un traitement chimique qui la débarrasse des globules sanguins microscopiques en suspension et de la stéarine ; elle est enfin filtrée à travers du papier et prête à être consommée. On fabrique plusieurs sortes d'huiles brunes avec les résidus, et enfin les déchets servent d'engrais. Cette préparation n'inspire pas la répugnance qu'excite la méthode ordinairement employée pour obtenir des huiles brunes, qu'on se contente d'extraire de foies corrompus et de sou-

mettre à l'ébullition. Ces huiles ont, en outre, l'inconvénient de contenir plusieurs produits de putréfaction.

LA PÊCHE DU MENHADEN <sup>(1)</sup>

La pêche du *Menhaden* est spéciale à l'Amérique. *Menhaden* est un des très nombreux noms qui sont, sur la côte atlantique des Etats-Unis, appliqués à un poisson inconnu en France, et qui, dans la nomenclature zoologique, a reçu l'appellation de *Brevortia tyrannus*.

Ce poisson, peut-être plus répandu encore que le hareng, appartient à la famille des clupéides et, à tous les points de vue, rappelle fort son parent proche, le hareng, dont il a la forme et les dimensions générales, mais sur lequel il l'emporte par la hauteur du corps et une allure plus robuste ; sa longueur moyenne varie entre 30 et 35 centimètres. Il se trouve sur la côte orientale seule des Etats-Unis, du Maine jusqu'à la Floride, mais il ne s'y voit qu'à certains moments, et ses mouvements sont assez mystérieux.

Au printemps, époque où le menhaden fait son apparition sur les côtes de l'Amérique, on en voit parfois des bancs nombreux, qui tout à coup disparaissent, pour reparaître quelque temps après sans qu'on sache exactement la cause de ces mouvements.

Il n'est guère d'années où l'on n'observe quelque irrégularité dans les mouvements de cette espèce. Quelques semaines plus tard, l'eau pullule de bancs immenses, et les pêcheurs prennent littéralement « ce qu'ils veulent », ou plutôt ce que leur bateau peut tenir. Ces bancs peuvent contenir au total jusqu'à 150 millions de tonnes, selon les évaluations modérées.

(1) H. de VARIGNY. — *Rev. Scient.*, 17 mars 1894.

La cause de l'irrégularité des mouvements du menhaden n'est point connue. On ne sait ni pourquoi il disparaît au moment où il semble arriver, ni pourquoi tout à coup il reparait, ni ce qu'il a pu faire dans l'intervalle. Quelques-uns croient ses mouvements réglés par ses besoins alimentaires. Ces besoins ne sont guère connus.

Pour ce qui est de la distribution et des migrations du poisson, voici ce que l'on admet généralement. Il ne se rencontre que du Brésil au sud jusqu'à la Nouvelle-Ecosse au nord, ne redoutant nullement les eaux saumâtres où il pénètre, mais ne dépassant pas à l'est la rive occidentale du Gulf Stream. Des espèces voisines se trouvent dans le golfe du Mexique et sur la côte de l'Amérique du Sud, sur la côte occidentale de l'Afrique ; mais on n'en trouve point dans le Pacifique. Il apparaît avec la saison chaude et disparaît à mesure que les eaux se refroidissent : son séjour est donc plus prolongé sur les côtes des Etats du Sud. Par exemple il se montrera en mars-avril dans la baie du Chesapeake et n'arrive au Maine qu'en mai-juin ; il quitte le Maine en septembre, mais ne disparaît de la baie du Chesapeake qu'en décembre, et plus au sud on le trouve toute l'année : il a sans doute sa résidence permanente entre le Gulf Stream et la côte américaine (1).

Au printemps il apparaît vers le nord en troupes serrées, très près de la surface dont la couleur se modifie pour l'œil expert du pêcheur qui perçoit une teinte rougeâtre caractéristique. La température joue un rôle considérable dans ces migrations, en ce sens que le menhaden ne se montre point tant que la température de l'eau reste inférieure à 10° ou 11° C. De loin, à un kilomètre et même plus, on

(1) En réalité, il se passe sans doute ici pour le menhaden ce qui a lieu pour l'alose par exemple : il n'y a pas migration du sud au nord et réciproquement, mais des eaux profondes en hiver aux eaux superficielles en été, et *vice versa*, sous l'influence des variations saisonnières de la température.

distingue les bancs de menhaden à un léger remous de l'eau, dû au mouvement du poisson presque à fleur de surface ; mais à la moindre alarme tout le banc plonge.

Le menhaden semble avoir été, par une bienveillante dispensation de la Providence, spécialement chargé de servir de nourriture à beaucoup d'autres espèces animales. Ses bandes formidables attirent naturellement une foule d'affamés vigoureux, et à leurs dents et autres armes il n'a rien à opposer ; il est sans défense, il est dévoré. Les baleines s'en délectent, les cachalots et autres seigneurs de moindre importance l'avalent par barils, et dans l'estomac d'un seul requin on a trouvé jusqu'à 100 menhaden. L'espadon fait des ravages terribles, perçant et coupant à droite et à gauche, et quand le navire rencontre en mer un de ces espaces huileux et très calmes, qui se distinguent de loin à la surface, c'est souvent un champ de bataille qu'il traverse : quelques milliers de menhaden ont été tués là par des espadons ou d'autres corsaires, et l'huile vient de leur corps, qui, nous l'allons voir, en renferme une assez grande quantité. M. Brown-Goode estime la destruction totale des menhaden, par ses ennemis naturels, à un million de millions annuellement. Il est permis de plaindre les menhaden, mais on devra en même temps admirer la fécondité qui permet à l'espèce de résister à de pareils assauts. A côté de ceux-ci, l'influence de l'homme devient chose insignifiante ; il en pêche huit ou neuf cents millions par an.

La pêche au menhaden est une industrie relativement récente. Il y a trente ans elle existait à peine ; on en prenait quelques millions dans la Nouvelle-Angleterre ; ils servaient d'appât ; on en salait encore une petite quantité, et c'était à peu près tout. Pourtant il y avait encore un autre emploi industriel du menhaden : on en jetait les cadavres sur le sol où on les enfouissait avec la charrue pour servir d'engrais. Ceci n'eut qu'un temps, les matières grasses alourdisant

le sol, l'encrassant et le rendant impropre à la culture. Aujourd'hui les choses ont changé : on le pêche par centaine de millions et ses emplois sont très variés.

Voyons maintenant à quoi sert le menhaden.

Comme aliment, c'est un poisson de seconde qualité, mais il n'est pas sensiblement inférieur au hareng ; aussi en vend-on une certaine quantité pour la consommation. Il se consomme frais ou conservé, et les populations côtières en font saler des milliers de tonneaux pour le manger en hiver.

Quelques industriels en ont fait des conserves à l'huile, imitant la sardine, mais ils ont à peu près abandonné le menhaden pour le hareng, mieux adapté à ce genre de préparation. Le menhaden a encore été employé comme appâts, et il en a été vendu des millions de kilogrammes pour la pêche côtière à la morue et au maquereau, à l'époque où les lignes étaient surtout employées dans ces pêches ; mais depuis que les filets sont entrés en usage, les lignes et les appâts ont été de moins en moins employés.

Mais, à l'heure actuelle, ce poisson ne sert guère qu'à la fabrication de l'huile. On le paye aux pêcheurs à raison de prix assez variables, selon la saison. L'huile est plus abondante chez le poisson qui a séjourné quelque temps sur la côte que chez celui qui arrive du sud (ou des profondeurs), et les prix s'élèvent vers la fin de la saison de pêche à 12, 14, et plus de 16 francs par mille têtes. En juin par exemple, il faudra 250 menhaden pour faire un *gallon* (le gallon représente 3 litres 785) d'huile ; en juillet 200, en août 150, en octobre 100.

Dans ces conditions, on ne peut s'étonner si les prix varient non seulement selon les localités, mais dans une même localité selon les saisons.

**Extraction de l'huile.** — Pour l'extraction de l'huile, elle se fait de façon très simple. On fait bouillir le poisson pendant une demi-heure, ou plus encore, et cette cuisson four-

nit environ les deux tiers de la quantité totale d'huile que produit l'animal : le troisième tiers s'obtient ensuite en soumettant celui-ci à l'action de la presse hydraulique ; et l'huile s'écoule avec l'eau. On sépare les deux liquides ; l'huile repose quelques heures dans des réservoirs où les impuretés se déposent au fond, puis elle est conduite dans d'autres réservoirs où elle s'éclaircit, devenant plus limpide et plus blanche sous l'influence des rayons solaires. Il importe de se débarrasser au plus tôt des impuretés pour éviter des fermentations nuisibles, et chaque usine produit des huiles de pureté variable : telle est très pure, et d'autres sont de qualité inférieure, plus fortes, et mélangées de substances accessoires. Ces huiles servent surtout à remplacer ou à falsifier les huiles plus coûteuses. C'est ainsi qu'elles sont employées dans la tannerie pour assouplir le cuir ; dans les mines pour les lampes des mineurs ; un peu, mais peu, comme lubrifiant ; dans beaucoup de cas, elles remplacent l'huile de lin (peinture, etc.), et elles servent dans les savonneries naturellement. Il semble, au total, que l'huile de menhaden a pris la place de l'huile de baleine, et beaucoup de la première se vend sous le nom de la dernière <sup>(1)</sup>.

Les tourteaux de menhaden, car ce sont bien des tourteaux comparables à ceux des graines oléagineuses, forment l'objet d'une industrie importante : ils se vendent comme engrais. Au lieu d'employer, comme autrefois, le poisson tout entier que l'on enfouissait dans les champs à fumer, ce qui était une pratique souvent nuisible en raison de la quantité d'huile qui encrassait le sol, on sépare l'huile, et l'on donne aux champs le reste, c'est-à-dire à peu près tout le poisson moins l'huile. Cet engrais est assez employé pour avoir une certaine valeur : en 1880 il s'en est fait 68.904 tonnes, évaluées à près de 7 millions de francs. Il

(1) Il s'exporte une certaine quantité d'huile de menhaden sur le Havre et sur l'Italie où elle sert en particulier à falsifier l'huile d'olive.

est singulier toutefois qu'on n'emploie point les eaux où a bouilli le menhaden pour fabriquer la colle de poisson.

Le prix de l'huile de menhaden varie naturellement, mais les meilleures qualités valent de 30 à 40 *cents* (1 fr. 55 ou 2 fr. 10) le *gallon*. Le menhaden a réellement pris la place qu'occupait naguère la baleine. Déjà, en 1874, époque où d'ailleurs la pêche baleinière déclinait depuis des années, la production annuelle de l'huile de menhaden dépassait de 1.115.597 *gallons* la production de l'huile de baleine.

Il se peut que dans l'avenir le menhaden joue un rôle plus considérable. M. L. Goodale déclare que l'on peut extraire de ce poisson un produit qui vaut absolument l'extract de bœuf de Liebig ; mais ceci n'est pas beaucoup dire, car, au point de vue alimentaire, le dit extract — et tous ses congénères d'ailleurs — a peu de valeur <sup>(1)</sup>. Il y aurait plus d'intérêt à utiliser les tourteaux pour la nourriture du bétail et du cheval ; et si l'on pouvait en tirer de la colle de poisson, au moins cela ferait deux applications nouvelles de réelle importance.

Nous ne possédons, en fait de statistique, que celles qui furent dressées en 1889. Il en ressort qu'en 1888 les pêcheries au menhaden comprenaient 55 vapeurs (de 3.181 tonnes) et 66 voiliers (1.771 tonnes), représentant une valeur de plus de 4 millions de francs, occupant 1.476 ouvriers et 1753 matelots, alimentant 55 usines qui produisirent, avec partie des 609.715.930 poissons pêchés, achetés 1.837.000 fr. aux pêcheurs, un total de 2.818.097 *gallons* d'huile et 48.344 tonnes d'engrais, ayant une valeur de 7.684.000 fr.

Cette huile, qui est employée principalement dans l'industrie du cuir, la fabrication des cordages, la peinture,

(1) Cet extract n'aurait point le goût caractéristique de poisson, et ressemblerait absolument à l'extract de viande. Sa préparation ne nuirait en rien à l'extraction de l'huile qui s'opérerait ensuite de la façon accoutumée.

constitue elle-même un bénéfice net, les déchets étant vendus comme engrais et payant tous les frais. Il y a aux Etats-Unis des centaines de fabriques occupées dans cette industrie le long de la côte de l'Atlantique (*Foreign Office Ann.*, séries n° 2755, 1902).



## CHAPITRE IV

### LES SUIFS

---

#### APERÇU GÉNÉRAL

On donne plus spécialement le nom de suif à la matière grasse extraite du tissu adipeux des animaux tels que bœuf, vache, veau, taureau, chèvre, bouc et qui ne fond qu'à partir de 38°C. La valeur des suifs varie avec leur blancheur, leur dureté, leur odeur, leur titre.

Leurs caractères et leurs propriétés varient selon l'espèce, l'âge, le sexe des animaux qui les ont fournis. Le mode d'alimentation modifie aussi beaucoup la qualité des suifs.

**Différentes espèces de suifs.** — On connaît dans le commerce les espèces suivantes <sup>(1)</sup> :

*Suif de bœuf.* — Sous cette dénomination on comprend aussi le suif de vache et de taureau. Il est blanc jaunâtre. Fondu, il commence à se figer à 36-37°C. Lorsque le suif de bœuf renferme du suif de vache, son odeur est plus forte.

*Suif de veau.* — Ce suif est blanc rosé, fond facilement

(1) Ch. GIRARD. — Documents sur les falsifications des substances alimentaires.

entre les doigts ; il est opalin et mat, se corrompt très facilement.

*Suif de mouton.* — Il est très recherché pour la fabrication des chandelles. Il donne, par saponification, des acides gras qui fondent à 44°. Sous cette dénomination on comprend aussi les suifs de béliet, de brebis, de chèvre, de bouc.

*Suif de tripes.* — Se retire, par ébullition dans l'eau, des estomacs, des pieds, des têtes de veau, de bœuf, de mouton.

*Suif de boyaux.* — S'obtient par le râclage des intestins des animaux ; cette graisse est fondue et tamisée. Ce suif est blanc verdâtre, d'une odeur forte et désagréable. Il sert à la fabrication des savons de mauvaise qualité.

*Suif d'os.* — Se retire des os broyés que l'on traite dans une chaudière contenant de l'eau bouillante. Ce suif est d'un blanc brunâtre, mou et odorant.

Enfin, on trouve dans le commerce la *graisse verte* ou *graisse de pot* provenant des résidus de cuisine des établissements publics.

Le *flambart* qui est la graisse recueillie à la surface de l'eau dans laquelle les charcutiers font cuire leurs viandes.

Les suifs étrangers les plus estimés sont ceux d'Angleterre, des Etats-Unis, de la Plata, de Russie, d'Autriche, d'Australie, d'Algérie.

COMMERCE DES SUIFS. — Le suif de la place de Paris ne contient que la graisse des étaux des bouchers.

Le suif de bœuf (rognons purs) sert à la fabrication de la margarine<sup>(1)</sup>.

Le suif de mouton ordinaire est employé pour la fabrication des chandelles.

(1) J. FRITSCH. — *Fabrication de la Margarine et des Graisses Alimentaires*. Paris 1905.

Le suif de rognons de mouton sert à faire des bougies de qualité inférieure.

Le suif d'os est employé par les stéariniers et les savonniers.

Le suif de boyaux est employé par les stéariniers.

Le suif de Saint-Petersbourg ne sert guère qu'en Russie.

Le suif de bœuf d'Odessa est recherché par les stéariniers de Marseille et de Montpellier.

Le suif des Etats-Unis sert pour la fabrication des chandelles.

Les suifs d'Australie vont surtout en Angleterre.

Les suifs de Florence sont employés en France, surtout à Marseille.

Le suif de Vienne n'est employé que par les stéariniers de cette ville.

Voici les titres moyens de ces suifs :

|  | Degrés |
|--|--------|
| Suifs de la place de Paris . . . . .     | 43,5   |
| Suifs de bœuf ordinaire . . . . .        | 44     |
| Suifs de rognons de bœuf . . . . .       | 45,5   |
| Suifs de mouton ordinaire . . . . .      | 46     |
| Suifs de rognons de mouton. . . . .      | 48     |
| Suifs d'os . . . . .                     | 42,5   |
| Suifs de boyaux . . . . .                | 41     |
| Suifs de Saint-Petersbourg . . . . .     | 43,5   |
| Suifs d'Odessa (bœuf) . . . . .          | 44,5   |
| Suifs d'Odessa (mouton) . . . . .        | 45     |
| Suifs de New-York . . . . .              | 43,5   |
| Suifs de Buenos-Ayres (bœuf) . . . . .   | 45     |
| Suifs de Buenos-Ayres (mouton) . . . . . | 43,2   |
| Suifs de Florence . . . . .              | 44     |
| Suifs de Vienne . . . . .                | 44,5   |

#### SUIF DE BŒUF

Le suif de bœuf (*Bos taurus* L.) est extrait des différentes parties du corps des bovidés. Ce suif est ferme et dur, jaune clair ou blanc, insipide et inodore à l'état frais,

mais au bout de quelque temps de conservation il contracte une odeur spéciale, sans rancir précisément. Il est insoluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant de densité 0,822; il est de même soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine chaude et les huiles essentielles. A l'état frais il fond à 42°5-44°C, à l'état vieux à 43°5; il se solidifie à 33°-34°C en s'échauffant alors à 39°C.

La composition élémentaire du suif des bovidés est la suivante :

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Carbone . . . . .   | 76,50 %  |
| Hydrogène . . . . . | 11,91 »  |
| Oxygène . . . . .   | 11,59 »  |
|                     | <hr/>    |
|                     | 100,00 % |

Il contient environ 66,7 % de graisse solide (stéarine et palmitine) et 33,3 % de graisse liquide (oléine). La graisse solide est blanche, granuleuse, cristalline. La graisse liquide est incolore, d'odeur très faible : 100 parties d'alcool en dissolvent 123 parties; sa densité à 15°C est de 0,915 à 0,920.

Le suif de bœuf est parfois mélangé d'une part avec des graisses de qualité moindre, telles que l'huile de poisson, la graisse d'os, les graisses de chaudière. Cette pratique n'est pas considérée comme une fraude si la graisse est vendue comme telle, car elle n'a pour effet que de diminuer la qualité du produit, ce qui permet aux fabricants de vendre leurs produits à bon marché chez les fabricants de savon pour lesquels cette diminution de qualité ne constitue pas un inconvénient.

Cependant, le vendeur doit en prévenir l'acheteur, car depuis quelque temps on trouve dans le commerce des suifs mélangés d'huile de baleine (point de fusion 28 à 38°C). Ces sortes de suifs ont un point de fusion beaucoup moins élevé que le suif pur, et en les faisant fondre avec

du sel de cuisine on arrive facilement à percevoir l'odeur d'huile de baleine.

**Moelle de bœuf.** — C'est la graisse contenue dans les os creux de bœuf, qui en rendent environ 5 % par ébullition dans l'eau. Elle possède sensiblement les mêmes propriétés que le suif ordinaire ; la différence de saveur qui existe entre la moelle fondue et le suif ordinaire fondu provient des matières étrangères contenues dans les cellules qui entourent le tissu grasseux de la moelle.

La moelle des bovidés fond à 45° C et se solidifie à 33° en s'échauffant jusqu'à 40° ; sa consistance à l'état solide est granuleuse.

Elle se compose d'environ 70 % de palmitine et stéarine, et de 30 % d'oléine. Elle est incomplètement soluble dans l'alcool bouillant, et moins soluble encore dans l'éther que le suif ; elle rancit aussi plus rapidement que ce dernier. On l'emploie principalement pour la fabrication de pommades, etc.

#### SUIF DE MOUTON

On l'extrait du mouton (*Ovis aries* L.) ; il est plus blanc et plus ferme que le suif de bœuf. D'abord inodore, il contracte au bout d'un certain temps une odeur et une saveur caractéristiques et rancit rapidement. Sous ce rapport, il est analogue au suif de chèvre ou de bouc ; celui-ci possède également une odeur spéciale qui, d'après Chevreul, provient de la présence d'un acide gras volatil, l'acide hircinique, mais qui, d'après Schædler, ne serait autre chose qu'un mélange d'acide butyrique et d'autres acides gras volatils.

A l'état frais, le suif de mouton fond à 46° C et se congèle à 36°, en s'échauffant à 40-41° ; le suif de mouton vieux fond à 49-50° C et se congèle à 39-40° C, en s'échauffant

à 44-45°. Après solidification, la graisse a une surface lisse et accuse à l'intérieur de la masse des traces de matière cristalline. Elle est soluble dans 60 parties d'éther froid et dans 45 parties d'alcool bouillant, de densité 0,821.

Il contient en 100 parties :

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Carbone . . . . .   | 76,61 %  |
| Hydrogène . . . . . | 12,03 »  |
| Oxygène . . . . .   | 11,36 »  |
|                     | <hr/>    |
|                     | 100,00 % |

Il se compose d'environ 70 % de stéarine et palmitine et de 30 % d'oléine.

L'oléine obtenue par la pression est incolore, possède une faible odeur de mouton et a une densité de 0,93 à 15° C; 80 parties de cette graisse sont solubles dans 100 parties d'alcool absolu bouillant.

#### SUIF DE CHEVAL

La littérature fournit peu de données sur la graisse de cheval. Schædler en fait mention et indique pour l'huile de pied de cheval une densité de 0,913 à 15°. D'après Allen, la graisse de cheval a une densité de 0,861 à 98-99° C. Lenz indique comme point de fusion 20° C et comme composition élémentaire C 76,724, H 12,170 et O 11,170.

Voici les constantes trouvées par Amthor et Zink (1).

(1) *Zeitschr. f. analys. Chem.*, XXXI, 381.

## Constantes de la graisse de cheval

|   | Reins  | Crinière  | Lard                                | Pieds                     |
|---|--|---|-------------------------------------|---------------------------|
| Consistance . . . . .   | analogue à celle<br>de la<br>pommade<br>jaune d'or | assez dure<br>analogue à celle<br>du beurre frais<br>orange foncé | analogue au<br>beurre<br>jaune d'or | mi-liquide<br>jaune clair |
| Densité à 15° C. . . . .  | 0,9320   | 0,9330  | 0,9319                              | 0,9270                    |
| Point de fusion. . . . .  | 39°  | 34-35°  | 36-37°                              | »                         |
| Point de solidification . . . . .                                 | 22°  | 30°   | 20°                                 | »                         |
| Point de fusion des acides gras . . . . .                         | 36-37°   | 41-42°  | 39-40°,5                            | »                         |
| Point de solidification des acides gras . . . . .                 | 30-30°,5   | 32-33°  | 31-32°,5                            | »                         |
| Indice de Hehner . . . . .  | 95,47  | 95,42   | 94,78                               | »                         |
| Indice de Reichert. . . . .                                       | 0,33   | 0,22  | 0,38                                | »                         |
| Indice de Köttstorfer. . . . .                                    | 198,7  | 199,5   | 197,8                               | »                         |
| Indice d'acidité (Mgr. KOH pour 1 gramme de<br>graisse) . . . . . | 1,73   | 2,44  | 1,84                                | »                         |
| Indice d'acétyle. . . . .   | 6,64   | 13,74   | 11,62                               | »                         |
| Indice d'iode. . . . .  | 81,09  | 74,84   | 81,60                               | 90,30                     |
| Indice d'iode des acides gras. . . . .                            | 83,88  | 74,41   | 83,37                               | »                         |

Ces chiffres sont la moyenne de deux essais. Le point de fusion a été déterminé au moyen de tubes capillaires. La température a été prise lorsque la graisse était claire.

Il est à remarquer que la graisse de cheval perd de sa consistance en vieillissant. Il se forme un dépôt cristallin et il s'en sépare une graisse plus liquide. En même temps, sa coloration disparaît presque complètement.

Le suif de cheval a été également étudié par M. Deltour<sup>(1)</sup>.

La graisse soumise à l'étude a été obtenue par fonte au bain-marie de tranches assez minces du tissu adipeux du cheval ; les résidus ont été exprimés légèrement, la graisse liquide a été filtrée au papier.

Ainsi préparée, elle est neutre, liquide, possède un bel aspect jaune d'or et laisse déposer après quelque temps une quantité assez considérable de flocons blancs que surnage une matière huileuse jaune.

Malgré l'action de l'air et de la lumière, Lenz a constaté que le poids restait constant pendant quatre semaines (25 gr. 521) ; puis il augmenta de 0,691 en un an, et de 0,201 la seconde année. Après ce laps de temps, le poids n'a plus varié<sup>(2)</sup>.

*Point de fusion de la graisse.* — Déjà, en 1871, Payen et Dureau avaient observé des différences considérables dans les points de fusion des graisses contenues dans les diverses parties du corps du cheval. Ces différences, qui vont de 14 à 31°5 sont, d'après ces auteurs, « sous la dépendance des rapports existant entre les graisses solides et les matières huileuses aux températures ordinaires ».

Voici, d'ailleurs, le résumé de leurs essais :

(1) Note de M. Deltour, pharmacien, chim., aux sucreries centrales de Wanze, *Bull. Ass. belge des Chim.*, 1891-92, p. 247.

(2) Lenz. *Chem. Ztg.*, 1889, p. 282.



|   | Commencement<br>de fusion | Liquidité<br>complète |
|---|---------------------------|-----------------------|
| Graisse dite rognon, la plus blanche de toutes . . . . .                                      | + 18°                     | + 31°,5               |
| Graisse du tissu adipeux sous-cutané près des articulations et des poches synoviales. . . . . | 17                        | 28,5                  |
| Graisse des épiploons . . . . .   | 16                        | 20,5                  |
| Graisse des tissus adipeux entre les muscles. . . . .   | 14                        | 18,5                  |
| Graisse de la moelle d'un os long (canon). . . . .  | 12,5                      | 16,0                  |
| Graisse du bout inférieur spongieux du même os long. . . . .                                  | 9 à 10                    | 14                    |
| Graisse du bout spongieux inférieur d'un os long semblable . . . . .                          | 9 à 10                    | »                     |

*Solubilité dans le benzol à 15°.* — La solubilité est de beaucoup supérieure à celle de la graisse de bœuf ou de mouton traitée dans les mêmes conditions.

*Densité à 100°.* — Jusqu'en ces derniers temps on avait attribué à la graisse de cheval, comme à ses congénères d'ailleurs, une densité à 100° (aréomètre de Koenig) ne dépassant pas 0,860-0,861.

MM. Jorissen et Henrard, dans un mémoire sur la recherche des graisses étrangères dans le beurre, présenté à l'Association belge des chimistes, attirent l'attention sur ce point. Ils ont, en effet, constaté que cette densité est sensiblement la même que pour le beurre, c'est-à-dire de 0,865 à 0,868<sup>(1)</sup>.

La graisse provenant de la crinière a fourni une densité de 0,867, et celle des lombes une densité de 0,866.

*Acides gras insolubles.* — Le pourcentage pour les deux graisses est le même que pour les autres graisses, c'est-à-dire 94 à 95.

*Point de fusion des acides gras insolubles.* — Moyenne de 7 essais : 40°8.

(1) Bull. Ass. belge des Chim., oct. 1889.

*Point de solidification de ces acides* d'après le procédé Dalican : 37-39°.

*Indice de saponification* : 0,196 à 0,200.

Indice d'iode : graisse de crinière 81,35 ; graisse des lombes 82,85.

D'après les essais de Hübl, la graisse de cheval s'écarte des autres graisses animales et prouve que ce produit est riche en acides gras non saturés, c'est-à-dire en acides de la série oléique, linoléique, etc.

#### Fonte et raffinage du suif

**Observations préliminaires.** — La fonte du suif, c'est-à-dire son extraction du tissu cellulaire qui le contient, se fait toujours par le chauffage.

Sous l'action de la chaleur les globules de graisse, ainsi que l'eau qui y est contenue, se dilatent et font éclater les parois cellulaires ; ensuite, les parois se contractent, se ratatinent et forment les cretons, ce qui favorise également la sortie de la graisse.

Les bouchers distinguent deux sortes de suifs : l'une, appelée graisse première qui se compose de suif presque pur ; l'autre qui est mélangée de membranes, de chair sanguinolentes et d'autres impuretés.

Si les différentes sortes de suifs ont déjà par elles-mêmes une odeur caractéristique, cette odeur devient insupportable quand on accumule les matières grasses jusqu'à quantité suffisante pour la fonte, par suite de la décomposition des matières azotées qui y adhèrent (chair, sang, tissu cellulaire, etc.).

C'est pourquoi le premier devoir de tous ceux qui mettent le suif en œuvre doit être de recommander aux bouchers d'apporter à leur travail tout le soin désirable. Ceux-ci devraient débarrasser la graisse aussi complète-

ment que possible des matières étrangères, telles que la peau et la chair, la suspendre dans un endroit frais, et non la jeter en tas avant même qu'elle ne soit refroidie ; ce serait là le seul moyen de préserver le suif de la décomposition.

Le suif étant très exposé à se corrompre, il est impossible d'en faire de grandes provisions à la fois. Cependant, dans les grands établissements il peut se présenter tel cas où les arrivages sont trop importants pour être mis en œuvre immédiatement ; le mieux est alors de conserver le suif brut dans des fosses ou dans des tonneaux en ayant soin de répandre du sel entre chaque couche.

On peut encore conserver le suif brut en le déchargeant dans des cuves, le recouvrant d'eau et y ajoutant 3 à 4 % de pâte sùrie ; celle-ci ne tarde pas à se décomposer, mais elle préserve la matière animale du contact de l'oxygène de l'air.

Les acides que produit la pâte sùrie (acides acétique et lactique) ont pour effet de dissoudre les membranes cellulaires et de mettre la graisse à nu ; de sorte que dans la fonte subséquente on n'obtient que très peu de résidu.

La fonte du suif constitue une industrie insalubre, car quand on chauffe le suif, les matières grasses en décomposition dégagent des odeurs nauséabondes qui peuvent devenir une cause d'infection pour le voisinage.

Le suif étant non seulement entouré de tissus, mais encore enfermé dans des cellules closes par des parois, la fonte exige un travail préparatoire, le broyage, qui a pour but de déchirer les cellules et de faciliter l'écoulement de la graisse.

**Broyage du suif.** — Pour faciliter l'opération du broyage, on débite d'abord le suif en menus morceaux au moyen d'un hachoir dont l'organe principal est un volant armé de deux lames tranchantes en acier, en forme de yatagan, et de petits couteaux transversaux. Le suif est présenté sous les

lames de l'appareil par deux cylindres à pointes qui le reçoivent eux-mêmes automatiquement d'un tablier sans fin sur lequel on le place.

Cette opération a pour but de déchiqueter les menus morceaux de suif, de les réduire à l'état de pâte et de rompre les membranes des cellules graisseuses pour faciliter ensuite l'écoulement de la graisse par fusion.

On emploie un broyeur à deux cylindres hérissés, disposés sur un châssis en bois au-dessus d'une cuve à fondre (*fig. 1*), ou encore un broyeur à quatre cylindres

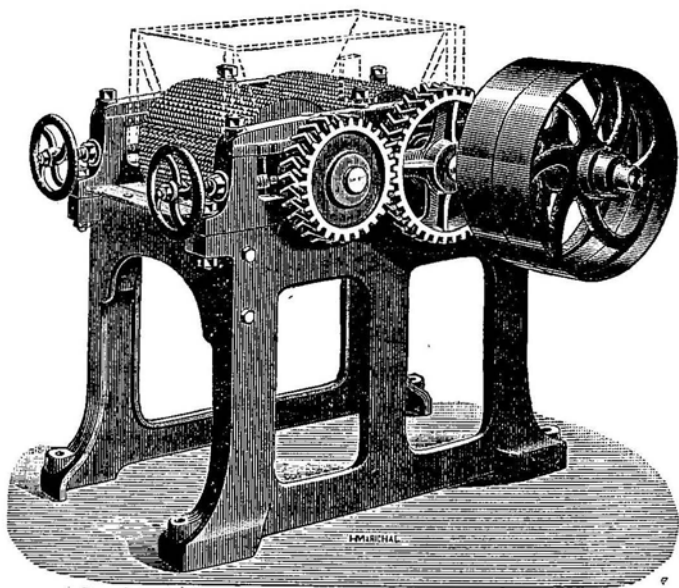


Fig. 1. — Broyeur à suif.

montés sur un bâti en fonte à deux passages successifs.

Les deux cylindres supérieurs sont armés de grosses dents aiguës, les deux cylindres inférieurs de dents plus courtes et plus fines ; les deux cylindres de chaque paire tournent à une vitesse différente pour augmenter l'action

déchirante des dents. L'écartement des cylindres peut être réglé à volonté au moyen de volants à vis.

Avec ce système, les cellules de la graisse subissent une division très fine et sont mises entièrement à nu, ce qui augmente le rendement à la fonte et diminue la chaleur nécessaire à cette opération.

#### LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE FONTE DU SUIF

La fonte du suif et son extraction des cellules adipeuses peut se faire d'après trois procédés différents qui sont :

1° La fonte sèche à feu nu, par le procédé dit des cretons ;

2° La fonte humide, avec addition d'acide sulfurique dilué ;

3° La fonte au moyen de la vapeur d'eau.

**Fonte sèche à feu nu par le procédé des cretons.** — C'est le procédé le plus ancien. Le suif broyé est versé dans une chaudière en cuivre entourée de maçonnerie de manière que la flamme ne la touche que par le fond. Au suif on ajoute quelques centièmes d'eau, ce qui est surtout nécessaire en été où le suif perd beaucoup de son humidité par évaporation. Le feu étant allumé sous la chaudière, le suif ne tarde pas à fondre : sous l'action de la chaleur les parois cellulaires éclatent et laissent écouler la graisse qu'elles renferment au fur et à mesure que la température s'élève dans la chaudière.

Le mélange d'eau et de globules gras constitue un liquide d'apparence laiteuse ; mais peu à peu l'eau s'évapore et en même temps la matière grasse se clarifie, tandis que les membranes qui l'entouraient se contractent et forment les cretons.

Pendant toute la durée du chauffage (1 h. à 1 h. 1/2) on a soin de remuer la matière au moyen d'une spatule en

bois afin de l'empêcher de s'attacher au fond de la chaudière et de brûler.

Dès que la surface de la couche graisseuse est devenue claire, on modère le feu et l'on procède à la séparation des cretons. A cet effet, on a suspendu dans la chaudière un tamis de cuivre qui, pressant sur les cretons, les tasse tandis que la graisse liquide s'élève par les mailles du tamis; on la retire au moyen d'un cassin pour la verser dans une poche filtrante posée sur une seconde chaudière dans laquelle on épure la graisse. Celle-ci étant refroidie et les cretons étant égouttés, on charge ces derniers dans un sac en toile ou en crin qu'on met sous une presse hydraulique pour en exprimer les derniers restes de graisse. L'atelier des presses doit être convenablement chauffé afin de maintenir le suif à la température de fusion pendant toute la durée de l'opération.

L'installation à feu nu est assez simple et nous n'y insisterons pas.

Les fondoirs situés dans les villes emploient le plus souvent des chaudières fermées et supprimant les mauvaises odeurs. Les figures 2, 3 et 4 représentent une installation de ce genre imaginée par Foucon.

L'installation se compose de 16 chaudières A en forme d'œuf munies chacune d'un couvercle B et d'un trou d'homme C pour le chargement de la vidange. Ces couvercles en forme de cloche, communiquent avec une cheminée d'aspiration H ayant 0<sup>m</sup>,80 de haut et 0<sup>m</sup>,60 de section, qui conduit les gaz et les vapeurs sous la voûte, chauffée à l'incandescence, d'un petit four G qui se trouve situé immédiatement au pied d'une cheminée haute de 33 mètres, où ils sont comburés entièrement.

Toutes les chaudières sont reliées à la cheminée E par le canal F.

Dans les installations importantes on établit un carneau auxiliaire J destiné à amener de l'air pour le cas où les



La grille du foyer G, a 0<sup>m</sup>,90 de large et 1<sup>m</sup>,20 de long ;

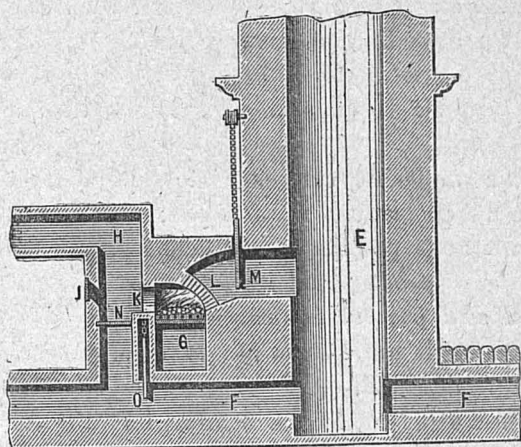


Fig. 3. — Chaudière de Foucon, coupe verticale.

on y brûle du coke afin d'avoir le moins possible de vapeur d'eau dans les produits de la combustion.

M est un registre vertical qui permet d'interrompre la communication entre le foyer G et la cheminée E. Un autre registre horizontal N, fait communiquer le canal H avec le canal F, pour évacuer les vapeurs des chaudières par ces canaux, lorsque le feu est allumé en G.

Un second registre vertical O permet d'envoyer dans le foyer G les gaz de la combustion provenant des foyers des chaudières, le registre N étant alors ouvert.

Cette disposition présente cet avantage que les vapeurs et gaz qu'il s'agit de comburer

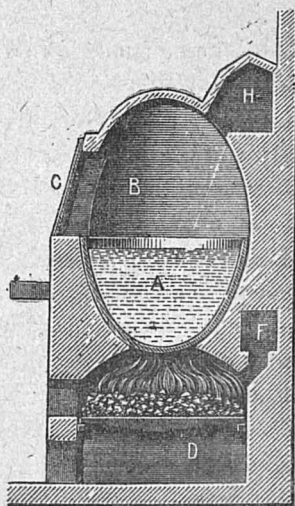


Fig. 4. — Chaudière de Foucon, coupe verticale d'un élément.



n'ont pas besoin de passer par le foyer où brûle le combustible, attendu que ce dernier est séparé de l'endroit où s'effectue la combustion des gaz.

Par suite, on peut régler le feu à volonté en faisant arriver sous la grille la quantité d'air nécessaire à la combustion.

Il est clair que les ouvertures pratiquées en K et L doivent être faites en briques réfractaires ; malgré cela, il arrive souvent que la maçonnerie se détériore par suite de la grande humidité produite par les vapeurs.

**Fonte du suif par les acides.** — Un procédé encore très employé est la fonte à feu nu, avec addition d'un peu d'acide sulfurique dilué.

L'addition d'acide sulfurique a pour but d'ouvrir et de désagréger les cellules contenant la graisse. On emploie par 100 kilogrammes de suif 20 litres d'eau additionnée préalablement de  $1/2$  à  $1\ 1/2$  kil. d'acide sulfurique concentré.

Quoique ce procédé ne comporte pas les grands inconvénients du procédé des cretons, il n'en faut pas moins se préoccuper d'évacuer les mauvaises odeurs qui se dégagent de la matière. Le meilleur moyen est encore de brûler dans un four bien construit, relié à la chaudière, les gaz qui s'en dégagent pendant la fonte de la graisse. On a construit à cet effet un certain nombre d'appareils qui atteignent plus ou moins complètement leur but. Il serait trop long de les décrire ici. Nous nous bornerons à indiquer encore deux procédés relatifs, l'un à la fonte du suif, l'autre à la désinfection des gaz odorants.

**Fonte du suif.** — En ce qui concerne la fonte elle-même, il existe un procédé déjà ancien auquel on n'a pas accordé toute l'attention qu'il mérite : il consiste à traiter le suif brut dans une solution diluée de soude caustique. Cette solution a pour effet de combiner tous les acides gras de mauvaise odeur, sans qu'il soit nécessaire de dépasser la

température de  $100^{\circ}\text{C}$ . A cet effet, on met dans la chaudière 100 kilogrammes de suif et 100 litres d'une solution de soude à 4-1 1/2 %, et on chauffe le tout à la vapeur d'eau. Le tissu cellulaire se gonfle sous l'action de l'alcali ; la graisse vient surnager le liquide, et on a soin de la maintenir pendant quelque temps à l'état fluide. Elle se clarifie alors et finalement on la lave à l'eau.

Ce procédé, excellent en lui-même, ne convient pourtant pas pour le traitement des graisses très vieilles, car celles-ci dégageraient des vapeurs d'ammoniaque très gênantes ; en outre, elles formeraient une émulsion très forte, persistante, dont il serait ensuite très difficile de séparer la graisse liquide.

De cette manière on obtient 95 % de graisse inodore. L'eau alcaline additionnée d'acide après la fonte dégage des odeurs d'acides gras volatils ayant l'odeur spécifique de l'animal dont provient le suif.

*Cuve de rebouillage à vapeur pour le travail par les*

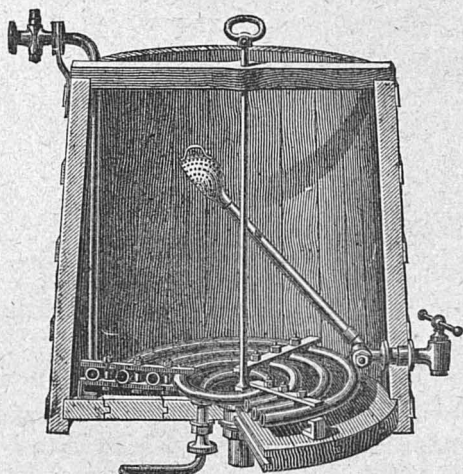


Fig. 5. — Cuve de rebouillage à vapeur pour le travail par les acides. — Cet appareil (*fig. 5*), d'un emploi presque géné-

ral dans les installations un peu importantes, est chauffé par un serpentín de grande surface utilisant les vapeurs de retour, et par un serpentín barboteur. Toutes les garnitures intérieures sont en cuivre rouge ou en bronze renforcé pour tenir compte de l'action corrosive des acides.

Au-dessus de la cuve proprement dite, on dispose un couvercle avec trémie d'échappement des buées au dehors de l'atelier. Cette disposition est indépendante de la cuve proprement dite et variable suivant l'emplacement.

Dans certains cas, notamment dans l'intérieur des villes où les règlements d'hygiène exigent que le travail aux acides s'effectue dans des vases hermétiquement clos, la cuve extérieure, au lieu d'être en bois, est en cuivre et reliée à un condenseur qui arrête les vapeurs d'échappement.

*Appareil inodore de Vohl.* — Un appareil qui permet de supprimer complètement les mauvaises odeurs est celui de Vohl, représenté par la figure 6. Il se compose d'une chaudière en tôle doublée de plomb A et munie d'un corps émergeant B, d'un couvercle C, avec regard en mica D.

La porte E, est munie d'un regard analogue. Ces deux regards permettent de suivre la marche d'une opération dans l'intérieur de la chaudière. Le mica est préférable au verre, parce qu'il est plus résistant et offre plus de sécurité.

La partie E sert pour le chargement de la chaudière; elle ferme hermétiquement le corps B; elle sert aussi, à la fin de l'opération, pour retirer les cretons restant sur le plateau perforé qui se trouve dans la chaudière, après la vidange du suif fondu par le robinet F, et du liquide acide par le robinet G.

Les gaz et vapeurs formés dans la chaudière A pendant la fonte se rendent par le tuyau J dans le condenseur K fermé par le couvercle L, et qui en M porte encore une fermeture au sable.

Dans l'intérieur du condenseur K se trouvent des chicanes inclinées, recouvertes de chaux en poudre. Ce condenseur est en bois saturé de goudron et d'asphalte. L'eau qui s'y forme par la condensation des vapeurs s'écoule en N ; le coude qu'il forme en R forme joint hydraulique qui empêche les vapeurs de se répandre au dehors. Les gaz non con-

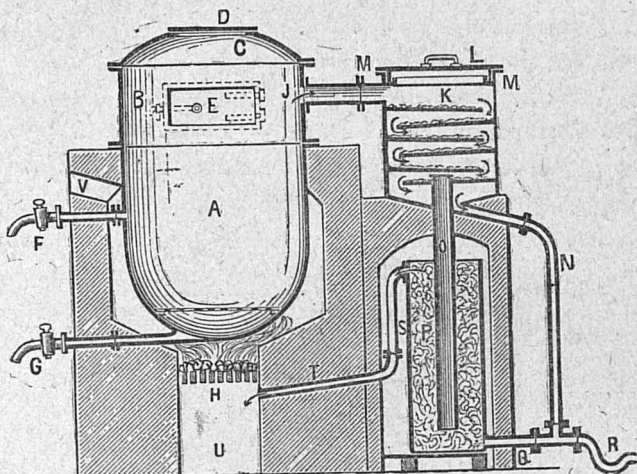


Fig. 6. — Appareil de Vohl pour la fonte des graisses.

A, Chaudière en fonte doublée de plomb. — B, Chapiteau cylindrique. — C, Couvercle voûté. — D, Regard en mica. — E, Porte. — F, Robinet de vidange du suif fondu. — G, Robinet de vidange du liquide acide. — H, Grille. — J, Tuyau de communication entre la chaudière et le condenseur. — K, Condenseur. — L, Couvercle d'icelui. — M, Joint de sable. — N, Tuyau d'écoulement. — O, Tuyau d'écoulement des gaz non condensés. — P, Condenseur. — Q, Tuyau d'écoulement. — R, Coude d'icelui. — S, Tuyau d'écoulement des gaz non condensés. — T, Canal d'écoulement des gaz non condensés. — U, Cendrier. — V, Canal allant à la cheminée.

densés en K passent par le tuyau O dans le condenseur P garni de plomb, rempli de coke ou de pierre ponce saturé d'acide sulfurique. Le liquide qui s'y forme passe par le tuyau Q dans le tube d'écoulement R. Les vapeurs et les gaz non condensés sont enfin conduits par le tube S dans

le canal T, qui aboutit au condenseur U sous la grille du foyer H où les gaz rémanents sont comburés.

Les gaz non condensés peuvent être dirigés sous la grille sans troubler le tirage, car ils sont débarrassés de la plus grande partie de leur vapeur d'eau dans les condenseurs.

Le cendrier U est fermé par une porte en fer, ce qui permet de produire un tirage très actif qui aspire tous les gaz de l'appareil et les combure.

V est un canal qui communique avec la cheminée et opère l'évacuation des gaz de la combustion.

**Fonte des suifs par la vapeur.** — *Chaudière à cretons chauffée par la vapeur.* — Cette chaudière (fig. 7) est

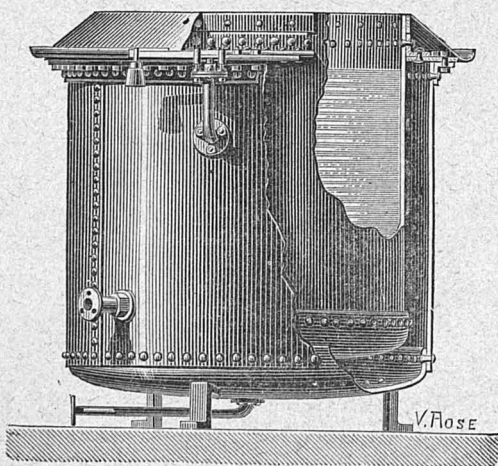


Fig. 7. — Chaudière à cretons à vapeur, avec gouttière.

à double enveloppe et chauffée par la vapeur directe à une pression de 5 ou 6 kilogrammes, car le travail des cretons exige une température plus élevée que la fonte des graisses premier jus en vue de la fabrication de la margarine. Dans cette chaudière l'enveloppe peut être rivée directement sur la chaudière intérieure ou réunie à celle-ci par un joint dé-



montable. Elle est ordinairement munie à sa partie supérieure, d'une gouttière circulaire qui, tout en préservant le joint, permet de recueillir les graisses entraînées au dehors pendant le travail ou par les égouttures qui tombent lorsqu'on puise au cassin.

Dans le cas où ces chaudières sont desservies par un générateur timbré à haute pression, il suffit d'y ajouter une soupape réglée pour la pression correspondant à la température qu'on doit obtenir.

*Fonte des suifs à la vapeur avec l'appareil W. Gellhorn, H. Flottmann et C<sup>o</sup>.* — Le suif est chargé dans le cylindre A par le haut et tombe sur un faux fond perforé B, recouvert d'une toile filtrante fine (*fig. 8 et 9*). Ce cylindre est installé

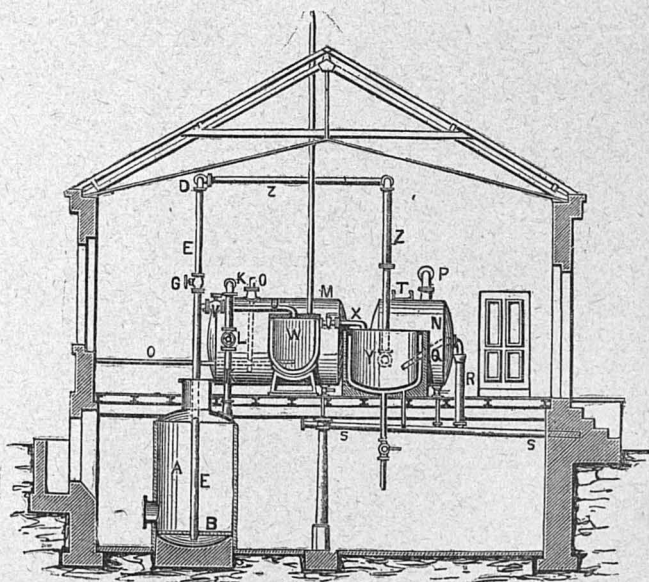


Fig. 8. — Appareil Gellhorn, vue en élévation.

dans le sous-sol et émerge au-dessus du sol du rez-de-chaussée où sont d'ailleurs installés tous les autres appareils, ce qui facilite les manipulations et évite les pertes de temps.

La chaudière est en forte tôle; elle est munie d'une double enveloppe garnie intérieurement d'un calorifuge.

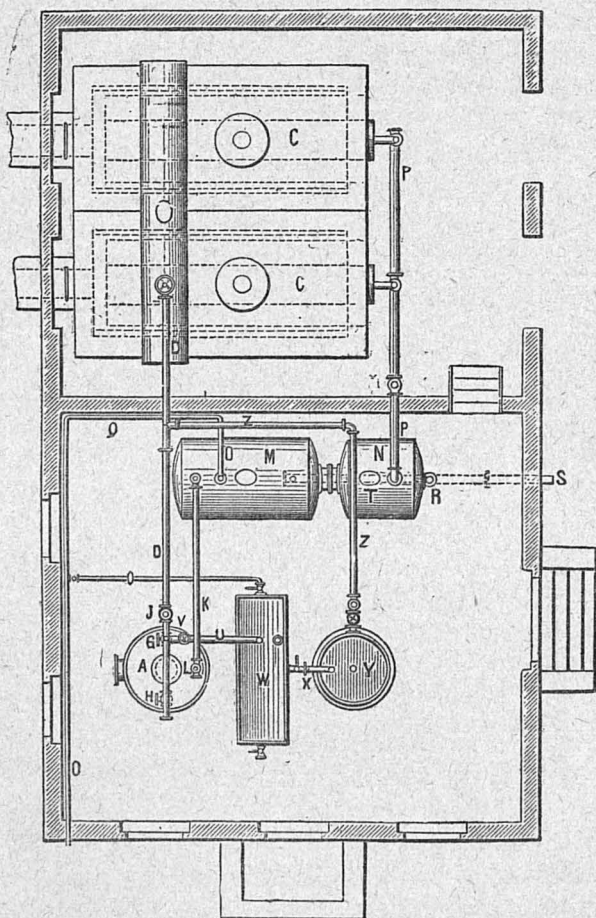


Fig. 9. — Appareil Gellhorn, vue en plan.

A, Chaudière pour la fonte du suif. — B, Fond perforé avec toile filtrante. — C, Chaudière à vapeur. — D, Tuyau d'arrivée de la vapeur. — E, Branchement d'icelui vers A. — F, Branchement d'icelui vers A. — G, Soupape de la conduite E. — H, Soupape de la conduite F. — J, Soupape d'arrêt. — K, Conduite allant au condenseur. — L, Soupape de la

conduite K. — M, Condenseur. — O, Conduite d'eau. — P, Tuyau conduisant les gaz au foyer de chaudière. — Q, Tuyau mettant N en communication avec J. — R, Tuyau d'écoulement de N au dehors. — S, Tuyau collecteur allant au dehors. — T, Trou d'homme. — U, Tuyau conduisant de A vers W. — W, Bac à clarifier. — X, Conduite de W vers J. — Y, Chaudière à clarifier. — Z, Conduite de vapeur vers Y.

Lorsqu'elle est chargée de suif, on ajoute de l'eau de manière à en recouvrir la graisse, puis on ferme hermétiquement.

De la chaudière à vapeur C part un tuyau D, qui se partage en deux tuyaux E et F munis de soupapes d'arrêt G et H. Le tuyau E pénètre jusque sur le fond de la chaudière A.

Pour commencer le travail, on ouvre la soupape G du tuyau E et on admet la vapeur à une pression de 3 atmosphères sous le fond perforé de la chaudière A ; l'eau ne tarde pas à entrer en ébullition et à faire fondre la graisse.

L'opération de la fonte dure en tout 5 heures. Il est clair que pendant ce temps les chaudières doivent être alimentées plusieurs fois ; mais alors la pression dans la chaudière à vapeur va sans cesse en diminuant ; il pourrait même arriver un moment où elle serait plus faible que dans la chaudière de fonte A, ce qui l'amènerait à vider son contenu dans la chaudière C par les tuyaux E et D. Pour parer à cette éventualité, on fixe dans le tuyau D une soupape d'arrêt. D'ailleurs, le tuyau D et la chaudière A sont munis de manomètres qui permettent de suivre incessamment la marche de la pression. Lorsque les différences de pression sont très grandes, on ferme la soupape G.

Au bout d'une heure on ferme la soupape G et on ouvre la soupape L qui se trouve sur le tuyau K. La vapeur d'eau et les gaz odorants qui se dégagent de la graisse se rendent de la chaudière A dans le condenseur M en entraînant des globules de graisse ; ce condenseur, ainsi que l'appareil N, est à moitié rempli d'eau froide.

Le tuyau K se prolonge dans l'intérieur du condenseur M et débouche au-dessous du niveau de l'eau.



Une conduite O amène l'eau nécessaire pour condenser la vapeur et les gaz odorants. Les gaz non condensés se rendent avec les globules gras précipités et l'eau chauffée dans l'appareil N. Les gaz qui n'y sont pas retenus se rendent par le tuyau P derrière l'autel de la grille où ils sont comburés.

Le tuyau recourbé Q partant du corps N évacue de l'eau chaude au fur et à mesure de l'arrivée d'eau froide, ce qui permet de maintenir constant le niveau de l'eau dans le condenseur M et le corps N. L'eau chaude est écoulée au dehors par le tuyau R ; elle est mélangée avec de la terre et employée comme engrais.

La graisse qui s'accumule à la longue dans le corps N est évacuée de temps en temps par le trou d'homme T. Le condenseur M et le corps N sont d'ailleurs munis de robinets de vidange pour le nettoyage ; ces robinets coulent dans la conduite S.

Le condenseur M et le corps N sont, comme la chaudière, construits solidement en tôle.

Lorsque la chaudière A ne dégage plus de gaz, on ferme l'arrivée d'eau au condenseur et, en fermant la soupape L on arrête la communication entre la chaudière A et le condenseur M. On fait arriver de la vapeur fraîche par la soupape G dans la chaudière A, et l'on continue à faire fondre la graisse pendant 4 heures encore ; puis, on ferme la soupape G et on amène de nouveau les gaz et la vapeur au condenseur de la manière indiquée plus haut.

Si le manomètre de la chaudière A indique qu'il ne règne plus de pression dans celle-ci, on l'isole en fermant toutes les conduites et on l'abandonne à elle-même pendant une heure. Pendant ce temps, le suif fondu se sépare des résidus solides qui y sont mélangés.

Ensuite on ouvre la soupape H qui se trouve sur la conduite F : la vapeur entre dans la chaudière par le haut et exerce sa pression sur la couche de graisse qui surnage

l'eau ; l'eau et la graisse s'élèvent alors dans le tuyau E, passent par U et se rendent dans le bac W, la soupape V étant ouverte. L'eau s'écoule en premier lieu, suivie finalement par le suif débarrassé par le filtre B des grosses impuretés et des résidus solides ; on évacue ce dernier par la porte latérale qui est hermétiquement close pendant la marche du travail.

Le bac W est en tôle et à grande surface ; les impuretés se séparent de la graisse et se réunissent les unes au fond, les autres à la surface. On abandonne la graisse à elle-même dans le bac pendant 6 à 8 heures : ensuite on y fait arriver de l'eau par la conduite O, cette eau soulève le suif lentement jusqu'au niveau du tuyau X par lequel il s'écoule dans la chaudière à clarifier Y.

Les impuretés et l'eau sont évacuées du bac W au moyen d'un robinet. Ce bac est ouvert et surmonté d'une hotte et d'une cheminée pour le dégagement des vapeurs formées lors de l'arrivée de la graisse.

La chaudière à clarifier Y est un cylindre en tôle à double enveloppe, et construite pour une pression de trois atmosphères. On la remplit en partie d'eau froide, pure, ensuite on y fait arriver la graisse du bac W, on chauffe doucement jusqu'à l'ébullition par la vapeur amenée par la conduite Z branchée sur D.

On fait bouillir faiblement pendant une heure, on écume les impuretés qui montent à la surface, puis on ferme la soupape du tuyau Z et on fait écouler la vapeur et l'eau de condensation par le tuyau S.

Lorsque la masse est refroidie au point de commencer à se congeler, on fait écouler l'eau et les impuretés sous-jacentes par le robinet fixé sur le tuyau qui se dirige dans le sous-sol, puis on retire la graisse épurée qu'on loge dans des tonneaux d'expédition.

Pendant la saison chaude, on fait arriver par le tuyau O de l'eau froide dans la double enveloppe afin d'activer la so-

lidification de la graisse. Le suif obtenu par ce procédé est très pur.

*Fonte des suifs avec l'appareil de Lockwood et Everitt, supprimant les mauvaises odeurs.* — Lockwood et Everitt ont construit un appareil qui présente l'avantage de supprimer complètement les mauvaises odeurs et d'offrir toute garantie contre l'explosion, vu que la graisse n'est portée à la température de fusion que peu à peu dans le digesteur.

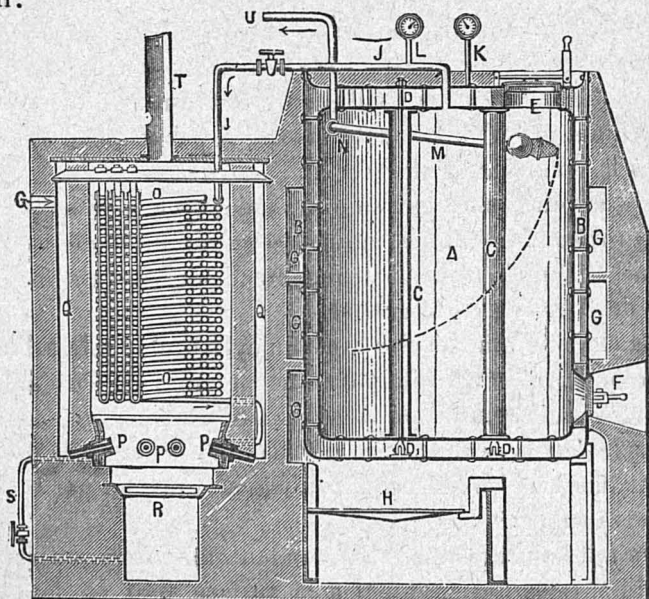


Fig. 10. — Appareil Lockwood et Everitt pour la fonte des suifs.

A, Chaudière en tôle. — B, Double enveloppe en tôle. — C, Tubes pour le chauffage à la vapeur. — D, Tirants. — E, Trou d'homme. — F, Trou de vidange. — G, Canaux de tirage. — H, Grille. — J, Tuyau de communication entre la chaudière et le four Argand. — K, Manomètre de la double enveloppe. — L, Manomètre du digesteur. — M, Tube à crépine. — N, Anneau. — O, Système tubulaire. — P, Brûleurs. — Q, Prise d'air et chambre à air. — R, Grille. — S, Tube. — T, Cheminée. — U, Tuyau de vidange.

Cet appareil (fig. 10) se compose de deux éléments qui sont : la chaudière à fondre le suif et un four destiné à

comburer les vapeurs et les gaz produits. Ces deux éléments sont reliés par un tuyau J.

La chaudière ou digesteur destiné à recevoir le suif se compose d'un récipient cylindrique A muni d'une double enveloppe B.

La chaudière, timbrée pour une pression de 7 atmosphères, est consolidée par des tirants de fer D, qui relient les fonds supérieur et inférieur, et la double enveloppe est fixée à la tôle de la chaudière intérieure par des boulons; en outre, les tuyaux de vapeur C qui traversent la chaudière verticalement concourent aussi à la consolidation de l'appareil.

Au-dessous de la chaudière, qui repose sur des pieds en fer, se trouve un foyer qui envoie les gaz de la combustion par des tirages G dans la cheminée.

On charge l'appareil par un trou d'homme E, et on en retire les cretons par l'ouverture F à la fin de l'opération.

La graisse fondue est évacuée au moyen du tuyau à crépine M mobile autour de l'anneau N. Le tuyau M communique avec le tuyau de vidange U qui, par suite de la pression qui règne dans l'appareil, dirige la graisse à l'endroit voulu.

Les gaz et les vapeurs qui se dégagent de la graisse pendant la fonte se rendent par le tuyau J dans le système tubulaire O, qui est chauffé, et finalement sortent par 4 brûleurs P où ils sont mélangés avec l'air atmosphérique et comburés. Les gaz de cette combustion passent à travers le système tubulaire O et se rendent dans la cheminée T.

L'air nécessaire à la combustion entre dans le four en Q dans une chambre pratiquée dans la maçonnerie; il s'y chauffe et se rend ensuite aux brûleurs.

Pour activer le tirage dans le four, un tube S envoie sous la grille R des gaz chauffés à une certaine tension.

La description que nous venons de donner indique le fonctionnement de l'appareil. La double enveloppe B de la chaudière étant remplie d'eau jusqu'au point le plus élevé des canaux de tirage et la chaudière étant chauffée, on charge la graisse dans le digesteur A après avoir relevé le tuyau à crépine M. On ferme l'appareil, on chauffe le four Argand en allumant un feu sur la grille R.

Lorsque la pression commence à s'élever, ce que l'on constate en observant le manomètre, on ouvre le robinet du tuyau d'écoulement J, ce qui permet aux gaz formés dans la chaudière de se rendre dans le four où la température est alors arrivée au degré nécessaire pour assurer la combustion des gaz.

On règle le chauffage de la chaudière à fondre de telle sorte que la tension de la vapeur dans la double enveloppe ne dépasse pas 4 atmosphères et que la pression dans le digesteur ne s'élève pas au delà de 2,5 atmosphères.

Des échantillons prélevés de temps en temps du tube U permettent de reconnaître le moment où la fonte est achevée.

Le digesteur peut recevoir une charge de 7500 kilogrammes de graisse.

Si les cretons sont utilisés pour l'alimentation des animaux, on les sèche dans la chaudière même en les y laissant pendant une nuit et maintenant une chaleur modérée dans le four Argand.

*Appareil Wilson pour la fonte du suif.* — Dans cet appareil (*fig. 11*) la vapeur entre par le tuyau perforé G sous le faux fond. Le plateau F est fixé un peu au-dessus de l'ouverture E; on charge l'appareil aux deux tiers de sa capacité. La vapeur est à une pression de 3,5 atmosphères, pression qui est maintenue pendant 10 heures. L'eau de condensation se réunit sous le faux fond et peut être éliminée à volonté. Le suif fondu est vidangé par les robinets PP, et les résidus solides par l'ouverture E.

*Appareil inodore de Rivoir pour la fonte du suif.* — Cet appareil permet de supprimer absolument les mauvaises odeurs ; la fonte de la graisse s'effectue à la vapeur à une pression de 3 à 5 atmosphères. La chaudière est en tôle, munie d'un fond bombé, riveté ; elle repose sur un solide bâti en fer. Dans le quart inférieur du cylindre se trouvent deux plateaux perforés, placés à une faible distance l'un de l'autre ; la graisse est chargée sur le plateau supérieur qui est accessible du dehors par une ouverture latérale au

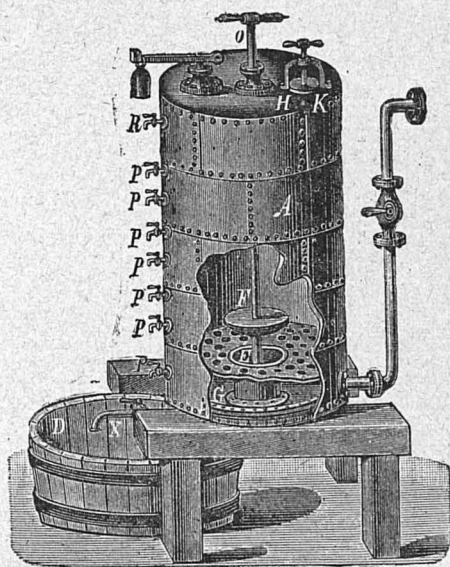


Fig. 11. — Appareil Wilson pour la fonte des suifs.

moyen d'une porte munie d'un système solide de fermeture. Cette porte se trouve à hauteur du faux fond ; elle permet également de retirer de l'appareil les résidus solides à la fin d'une opération. A la hauteur de l'espace compris entre les faux fonds se trouve un robinet de vidange de la graisse fondue.

Au-dessus du faux fond inférieur se trouve le serpentín

de vapeur ; du fond du cylindre part un tuyau muni d'un robinet permettant de vider complètement le cylindre. Au sommet de l'appareil se trouve un trou d'homme de chargement fermé par une vis, et un tuyau de dégagement de la vapeur.

Lorsque l'appareil est alimenté par une source de vapeur travaillant à une pression supérieure à celle de 5 atmosphères, on le munit d'une soupape de sûreté, d'un réducteur de pression et d'une soupape à basse pression. L'appareil peut également fonctionner à feu nu : dans ce cas on l'installe dans une maçonnerie en brique ; il produit alors lui-même la vapeur nécessaire à la fonte de la graisse.

Pour travailler à la vapeur indirecte, c'est-à-dire sans que la vapeur vienne directement en contact avec la graisse, le constructeur munit le cylindre d'une double enveloppe qui est alors chauffée par un serpentín situé dans l'espace compris entre les deux parois de la chaudière. Dans le même espace on installe également un serpentín d'eau froide, ce qui permet de régler la température à volonté.

Dans le but d'accélérer la fonte de la graisse, on installe dans l'intérieur de l'appareil un agitateur dont les palettes remuent la matière et renouvellent les surfaces. Les éléments de cet agitateur sont en fer étamé et disposés de telle sorte qu'on puisse les retirer facilement en vue du nettoyage. Le mouvement y est transmis au moyen d'une poulie et de deux roues dentées placées sur le haut de la chaudière.

En raison de sa simplicité et de sa grande puissance de travail, l'appareil Rivoir s'est acquis de nombreux partisans.

*Appareil Holdhaus pour l'extraction de la graisse et le séchage des résidus.* — L'appareil Holdhaus représenté par la figure 12 sert à la fois à extraire la graisse du suif et à sécher les résidus. Il se compose d'un cylindre sécheur



horizontal A, muni d'un système de chauffage et d'un agitateur. Au-dessus de ce cylindre et communiquant avec lui par I, se trouvent une série de cylindres verticaux, munis chacun de trous d'homme pour le chargement, d'un piston M actionné par le haut et exprimant le liquide de la matière épuisée. La graisse liquide est évacuée par le robinet  $e^2$ . Les vapeurs des cylindres H sont éliminées et condensées dans un ou plusieurs réfrigérants. La matière pressée est ensuite vidangée dans le cylindre horizontal où elle est séchée.

*Emploi des produits chimiques dans la fonte du suif.*

— L'emploi de produits chimiques appropriés, tels que

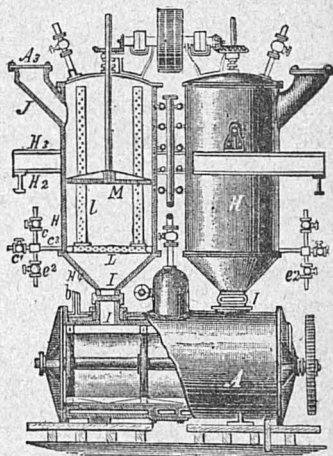


Fig. 12. — Appareil Holdhaus pour l'extraction de la graisse.

l'acide sulfurique ou la soude caustique, a pour but d'une part de fournir une augmentation de rendement par suite de la désagrégation plus parfaite des cellules adipeuses, de l'autre de supprimer les mauvaises odeurs. On a parfaitement atteint le premier but, mais incomplètement le second.

D'après d'Arcet, on fait fondre 100 parties de suif avec 50 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique de densité 1,848. On chauffe la masse de manière à porter le liquide à l'ébullition et, au bout de très peu de temps, la matière grasse monte à la surface, tandis que les résidus en sont complètement dépouillés. Mais, quand on met en œuvre du suif vieux, il dégage des odeurs ammoniacales. L'inconvénient de ce procédé est que les résidus conservent une odeur d'acide sulfurique, ce qui diminue leur valeur comme aliment pour les animaux.



Certains auteurs cependant estiment que ces résidus peuvent être donnés aux porcs sans inconvénient en mélange avec d'autres aliments.

Evrard employait pour 300 parties de suif 200 parties d'eau et 1 partie de soude calcinée. Ce procédé permet d'obtenir un rendement en suif de 90 %, mais il ne supprime pas les mauvaises odeurs.

Un autre procédé consiste à faire fondre 1.000 parties de suif avec 100 à 200 parties d'eau et 1 partie de soude caustique; mais il ne supprime pas davantage les mauvaises odeurs, et de plus il détériore les résidus.

La fonte de certaines graisses avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique en vue de leur blanchiment permet de diminuer le dégagement des gaz odorants, mais il présente l'inconvénient de revenir assez cher.

#### Fonte et épuration des petits suifs — Résidus de la boucherie

Les petits suifs s'obtiennent par le traitement des différents résidus d'abattoir que les bouchers abandonnent à leurs garçons.

Aux abattoirs de la Villette, ces résidus qui contiennent en assez grande quantité des panses et des intestins de moutons, des petits morceaux de tissu grasseux, des intestins de bœuf, des foies, etc., le tout mélangé de sang et d'excréments, porte le nom de *nivet*.

La quantité en est assez variable, mais peut être en moyenne de 3 à 5.000 kilogrammes par jour.

Le rendement en petit suif est également très changeant, suivant le plus ou moins de soins des garçons dégraisseurs, et aussi suivant la quantité plus ou moins grande d'eau qu'ils arrivent à faire peser avec leurs tonneaux.

Ce rendement peut varier de 5 à 6 %; il peut aller jusqu'à 10-12 % et même au delà. On traite ces matières

aussitôt arrivées à l'usine, dans des cuves en bois ayant au fond un serpentín de cuivre percé de trous pour l'introduction de la vapeur.

Chaque cuve a un volume d'environ 400 litres et l'on cuit 150 kilogrammes de déchets par opération.

Une fois la cuve chargée, on y fait couler 200 litres d'eau rendue légèrement acide par l'addition de 2 % environ d'acide sulfurique ordinaire à 53° B. et le tout est porté à l'ébullition par la vapeur injectée.

Cette addition d'acide a pour but de faciliter le départ de la graisse contenue dans les tissus, en coagulant ceux-ci. De cette manière on ne laisse que très peu de corps gras dans les résidus de l'opération.

Une fois la masse en ébullition, on modère l'introduction de la vapeur, afin de maintenir une température de 80-90° C en ayant grand soin d'éviter les mouvements tumultueux du liquide qui produiraient infailliblement l'émulsion de la graisse. On remue de temps en temps toute la masse avec des outils appropriés. On maintient la cuisson pendant 2 heures environ, puis on couvre les cuves et laisse le tout en repos jusqu'au lendemain.

On enlève alors avec un cassin en cuivre la graisse qui s'est séparée de l'eau. Le résidu insoluble qui est au fond des cuves constitue, une fois séché, une bonne matière azotée pour engrais.

Le petit suif ainsi obtenu a une odeur fade et désagréable et surtout une coloration verte très tenace. Ces deux défauts en rendent la vente très difficile. On a entrepris différents essais pour le rendre plus marchand : lavages acides et alcalins, traitement au bichromate de potasse en solution acide, à l'acide sulfureux, sans résultats appréciables. Le seul traitement qui ait donné des résultats satisfaisants est le traitement au permanganate de potasse acide. Après cette épuration on obtient un petit suif blanc et ayant bon goût, qui se vend facilement.

Le travail se fait comme suit :

On prend 300 kilogrammes de la graisse à blanchir, on la fait fondre en présence de l'eau, à l'aide de la vapeur amenée au fond de la cuve par un serpentín percé de trous. Une fois le tout bien chaud, on ajoute dans la masse, en brassant énergiquement et par 100 kilogrammes de graisse traitée, 1 kilogramme de permanganate de potasse humecté d'eau et additionné d'environ 300 grammes d'acide sulfurique.

On a soin de préparer ce réactif un peu d'avance, afin que l'acide sulfurique déplace une partie de la potasse du permanganate.

Sous l'influence oxydante de ce réactif, les matières colorantes et odorantes de la graisse sont détruites. Celle-ci ne subit aucune altération et le petit suif prend une bonne odeur de graisse à l'eau. Le traitement étant terminé, on laisse le tout reposer dans un endroit chaud jusqu'au lendemain. Le suif purifié est alors décanté. On néglige le peu de fond qui se trouve juste à la surface de l'eau ; du reste, la quantité de ce déchet est très faible.

Le blanchiment est bien réussi lorsque ce dépôt est de couleur chocolat. Le suif clair ainsi obtenu ne retient pas plus de 2 % d'eau et d'impuretés insolubles dans le sulfure de carbone ; par suite, il est marchand. On l'emploie en savonnerie.

Les premières opérations réussissent quelquefois difficilement ; mais, l'expérience aidant, on acquiert vite le tour de main nécessaire à la réussite et on obtient alors des résultats très satisfaisants (1).

#### OBSERVATIONS SUR LA FONTE DU SUIF

En règle générale, on obtient par la fonte du suif brut 80 à 82 % de suif fondu et 10 à 15 % de cretons ; le suif

(1) L. VIROLLEAUD. — *Mercuré Scientif.*, 1894.

de première qualité bien sec, tel que le suif de rognons, fournit un rendement de 90 % et au delà.

Le suif non pressé, notamment celui de mouton, est coulé en formes et fournit le suif en galettes ou tourteaux ; celui obtenu par la pression est plus jaune ; on le mélange avec d'autres graisses et le met en tonneaux.

Dans la fonte à feu nu on ajoute parfois au suif une faible solution de sel de cuisine ; cette addition n'a d'autre but que d'élever artificiellement la température d'ébullition de l'eau. Le suif recueilli à la fonte constitue le suif vierge, tandis que celui obtenu par la pression des cretons est de qualité moins bonne.

**Utilisation des cretons.** — Autrefois les cretons étaient simplement utilisés comme combustible ou donnés à manger aux chiens, aux poules, etc. Actuellement on en extrait le reste de graisse par le sulfure de carbone et on l'emploie pour le graissage des machines. Les cretons en retiennent généralement 10 %. Le résidu d'extraction par le sulfure de carbone, s'il n'est pas utilisé comme combustible, peut servir à la fabrication de gélatine, d'ammoniaque ou d'engrais. Il contient en moyenne 11 % d'azote.

#### RAFFINAGE DU SUIF

Le suif convenablement fondu et filtré à la chausse est propre à une foule d'usages et n'exige pas un raffinage spécial, notamment quand il est destiné à la fabrication du savon ordinaire ; mais quand il doit servir à la fabrication des savons de toilette, il est nécessaire de le raffiner. Cette opération a pour but d'en éliminer les restes de matière solide et de le décolorer.

Le moyen le plus simple d'atteindre ce but consiste à fondre le suif dans de l'eau bouillante et de bien agiter la masse pendant un certain temps. A cet effet, on se sert d'un

agitateur mécanique, ou bien on aspire le mélange de graisse et d'eau au moyen d'une pompe et on le fait retomber en jet éparpillé dans la chaudière. L'eau doit être maintenue constamment à une température voisine de l'ébullition, de manière que la graisse soit toujours dans un état voisin de l'émulsion.

Au bout d'une heure de ce travail, on supprime le feu et l'on abandonne la masse à elle-même. La graisse, plus légère que l'eau, monte à la surface ; les impuretés se précipitent au fond et troublent le liquide aqueux, tandis que, entre le suif et l'eau, se tient une couche intermédiaire grise, gélatineuse. Pour empêcher le suif de se solidifier trop rapidement, surtout en hiver, on recouvre la chaudière d'un couvercle, de sacs ou de couvertures.

Après un repos de 10-12 heures, on décante le suif ou bien on soutire au moyen d'un robinet et on le coule en formes ou dans des tonneaux.

Pour obtenir une séparation plus rapide de l'eau et du suif, quelques fondeurs ajoutent, à la refonte, du sel, de l'alun, etc., dont l'action est basée sur la différence de densité de l'eau et des solutions salines.

D'autres fondeurs, au lieu d'abandonner le suif au repos et de le laisser se clarifier par déposage, le filtrent à travers une toile dans un récipient à double enveloppe remplie d'eau chaude, pour empêcher la matière de se solidifier.

Pour voiler la couleur jaune du suif, on y mélange parfois quelques gouttes d'indigo dissous dans un peu d'huile.

#### BLANCHIMENT DU SUIF

En dehors du raffinage du suif avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, on applique encore un certain nombre d'autres procédés dont les uns ont pour but de le blanchir, les autres de le durcir, d'autres enfin de lui enlever son odeur désagréable.

Pour blanchir le suif on a prescrit une foule de procédés. Pour le suif jaune, altéré, on emploie, pour 1000 parties de suif, 5 parties de bichromate de potasse, 10 parties d'acide sulfurique concentré et 20 parties d'eau.

D'après Cappacioni, on fait dissoudre 7 parties d'acétate de plomb dans 1.000 parties de suif, on laisse refroidir, puis on ajoute à la masse encore liquide 1 partie d'essence de térébenthine et 15 parties d'encens en agitant énergiquement pour bien mélanger.

Bourgez recommande un autre procédé de traitement du suif destiné à la stéarinerie. Ce procédé consiste à chauffer 1000 parties de suif avec 300 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique concentré et, lorsque la matière est fondue, à y ajouter 10 parties de manganèse en poudre. On laisse en contact pendant quelque temps, on fait écouler la solution saline, puis on ajoute encore 10 parties d'acide oxalique. Ce procédé est également recommandé pour le traitement des autres corps gras.

Cambacérès fait fondre le suif avec 5 % d'acide azotique à 3° B en agitant énergiquement la masse au moyen d'une injection d'air. Ce procédé aurait en même temps pour effet de raffermir le suif.

Au lieu d'acide azotique on s'est servi, dans le même but, d'acide sulfurique, qui produit une saponification partielle. D'autres enfin ont proposé d'employer un mélange d'acides sulfurique et azotique.

Il est peut-être préférable d'employer les alcalis pour raffiner le suif rance, odorant. Castelholz émulsionne 100 parties de suif avec une dissolution de 4 parties de carbonate de soude dans 120 litres d'eau, fait bouillir le mélange, puis sépare le suif en y ajoutant 400 parties d'eau. La solution aqueuse étant séparée du corps gras, on renouvelle le même traitement deux ou trois fois suivant l'état de pureté du suif, puis on termine par un lavage à l'eau douce, non calcaire, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique s'il y a lieu.

En outre de ces procédés, on en a préconisé un grand nombre d'autres, basés sur l'emploi de l'alun, de l'ammoniaque, de l'acide tartrique, du borax, etc. ; mais ces procédés ont été abandonnés en raison soit de leur inefficacité, soit de leur cherté.

Jolles et Wallenstein <sup>(1)</sup> ont groupé comme suit les méthodes de blanchiment des graisses d'origine animale :

1° *Blanchiment basé sur l'absorption de la matière colorante.* — Cette méthode comprend l'emploi du noir animal, de la terre à foulon, etc., et donne toujours de bons résultats à la condition qu'on emploie une quantité suffisante de ces agents de décoloration.

2° *Blanchiment par réduction de la matière colorante* au moyen de l'acide sulfureux, du magnésium en poudre avec de la vapeur d'eau, du fer et de l'acide chlorhydrique. L'emploi de ces matières ne peut donner de bons résultats par suite des changements qu'elles opèrent dans les corps gras.

3° *Blanchiment par oxydation de la matière colorante* au moyen de peroxyde de baryum ou d'hydrogène, de l'ozone, du permanganate de potasse, etc. Cette méthode est sûre et réussit toujours.

4° *Blanchiment de la matière grasse par précipitation de la matière colorante.* — Reste à savoir quelles sont les matières capables de se combiner avec la matière colorante dissoute dans les corps gras et de former avec elle des précipités insolubles ?

Au point de vue pratique, les méthodes par absorption et par oxydation sont les seules qui méritent de fixer l'attention. Les produits traités d'après la première ne subissent aucune altération de goût ni de saveur, et les matières pulvérulentes employées peuvent toujours être régénérées pour servir de nouveau. Mais, pour séparer la matière

(1) *Zeitschr. Nahrungsmittel u. Hyg.*, V, 134.

grasse des agents d'épuration, on est obligé de les filtrer, d'où résulte une certaine perte.

Le blanchiment par oxydation se fait le mieux au moyen du permanganate de potasse. On fait dissoudre 10 grammes de permanganate dans 0,5 litre d'eau et 10 grammes d'acide sulfurique dans 0,5 litre d'eau ; on mélange les deux solutions dont l'ensemble suffit pour blanchir 40 kilogrammes de graisse. Pour éliminer de celle-ci les traces de bioxyde de manganèse formées dans le cours de l'opération, et qui communiquent à la matière grasse une teinte qui va du jaune au jaune brun, il suffit d'y mélanger un peu d'acide sulfureux dont on élimine l'excès par le chauffage.

Les matières grasses, blanchies au moyen du noir animal, prennent parfois une légère odeur, tandis que celles traitées par les agents d'oxydation contractent une odeur métallique.

#### DURCISSEMENT DU SUIF

Le meilleur procédé pour durcir le suif consiste à en séparer l'oléine sans recourir à la pression. Comme les éléments solides, cristallins du suif ont un point de fusion et un point de solidification plus élevés que l'élément liquide, on se base sur cette propriété pour séparer les deux éléments. A cet effet, on fait fondre le suif par lots de 2000-3000 kilogrammes dans des cuves en bois chauffées par serpentín ; ensuite on recouvre celles-ci soigneusement et les abandonne à elles-mêmes pendant 8-10 jours, en faisant en sorte de maintenir dans le local une température de 1-2° inférieure au point de fusion du suif.

Dans ce refroidissement lent, les acides gras cristallisent et forment des grains très durs qui se déposent au fond et contre les parois de la cuve en masses agglomérées, dont la forme rappelle sensiblement celle des choux-fleurs. La



graisse liquide (huile de suif) reste claire au milieu de la cuve ; on la soutire par un robinet et, après avoir laissé égoutter la masse cristallisée, on la fait fondre avec de l'eau.

Cette masse fondue se solidifie ensuite par refroidissement et la stéarine ainsi obtenue peut être employée en stéarinerie sans autre traitement.

## CHAPITRE V

### FABRICATION DU SUIF D'OS <sup>(1)</sup>

L'os est la matière première de la fabrication des colles et gélatines d'os, du noir animal, des engrais et du phosphore. Une partie est en outre employée à la tabletterie.

D'après les quantités de viandes consommées dans Paris, on trouve, en comprenant les chevaux abattus, un chiffre d'environ 30.000 tonnes d'os par an, que cette ville seule peut fournir. La fabrication des colles d'os, dans toute la France, en consomme environ 50.000 tonnes, y compris les poudres d'os. La fabrication du phosphore en emploie également de fortes quantités, ainsi que la tabletterie. Il nous vient aussi de l'étranger des os calcinés et cendres d'os pour les engrais.

L'Amérique du Sud, l'Inde et autres pays nous importent de grande quantités d'os sous toutes les formes.

**Composition chimique de l'os.** — L'analyse d'un os de bœuf débarrassé du périoste et de la graisse avait fourni à BERZÉLIUS la composition suivante :

(1) Tout ce chapitre, jusqu'à la page 170, est emprunté à une étude très complète du sujet publié par M. L. Grognot dans la *Revue générale de Chimie pure et appliquée*, années 1902, n° 22 ; 1903, nos 1 et 4. Nous présentons à M. F. Jaubert, le savant directeur de cette Revue, tous nos remerciements pour nous avoir autorisé à reproduire cet excellent travail.

|   |   |              |
|---|---|--------------|
| Cartilage complètement soluble dans l'eau . . .             | } | 33,30        |
| Vaisseaux . . . . .   |   |              |
| Phosphate de chaux tribasique et un peu de $\text{CaF}_2$ . |   | 58,35        |
| Carbonate de chaux . . . . .                                |   | 3,85         |
| Phosphate de magnésie. . . . .                              |   | 2,05         |
| Soude avec très peu de $\text{NaCl}$ . . . . .              |   | 2,45         |
|   |   | <hr/> 100,00 |

Cette composition théorique, sur un os de choix, ne représente pas très bien la composition moyenne des os utilisés par les fabricants de colles d'os, car l'os a subi diverses actions, telles qu'ébullition, fermentation, qui ont altéré la teneur des éléments. De plus, les os sont fournis par quantité d'animaux divers. Pratiquement, l'os ordinaire reçu dans les usines répond à l'analyse moyenne suivante en chiffres ronds :

|   |           |
|---|-----------|
| Humidité. . . . .                               | 12        |
| Matière organique . . . . .                     | 28        |
| Phosphate de chaux tribasique et magnésie . . . | 44        |
| Graisse . . . . .                               | 10        |
| Carbonate de chaux, sable, etc. . . . .         | 5         |
|   | <hr/> 100 |

L'humidité varie beaucoup suivant que l'os est dit de campagne ou de ville. Il y a dans l'os ramassé à Paris plus d'humidité et plus de graisse que dans l'os de campagne.

Le rapport de la matière organique au phosphate de chaux nous donne une indication utile pour suivre les variations de l'os, tant à l'achat qu'à la transformation dans les phases diverses du travail.

**Classification des os.** — Les os du commerce sont classés de la manière suivante :

1° *Os de cuisine.* — Ils se composent d'os de bœuf, veau, mouton, chevreau et quelque peu de volailles. Ils sont frais, secs ou fusés.

Les os frais sont plus ou moins chargés de chairs, nerfs, graisse, etc. Ils contiennent souvent jusqu'à 20 à 25 % d'eau.

Les os secs sont surtout ceuxdits de campagne. Leur teneur en eau est de 8 à 12 %. Ils sont généralement concassés et souvent dégraissés à l'eau par les livreurs, ce qui se reconnaît à la teinte farineuse que possède l'os extérieurement. Les os fusés sont impropres à la fabrication de la colle d'os, car la matière organique a disparu en grande partie, par suite de fermentation et exposition à toutes les intempéries. Les os fossiles rentrent dans cette catégorie.

Dans les os de cuisine, on trouve aussi des os de mouton, de chevreau avec poils, et des os de porc qui sont moins estimés.

2° *Os de cheval ou régie.* — Ces os donnent une colle moins bonne que celle des os de cuisine ; ils subissent une moins-value. On tolère jusqu'à 10 % de ces os au milieu des os de cuisine. La graisse et la colle qui en proviennent sont de qualité inférieure.

3° *Os terrés.* — Les os terrés sont ceux d'animaux, bœuf, cheval, qui sont restés un certain temps en terre pour détruire la chair. Ce sont des os d'animaux infectieux qui ont pris une couleur bistre par suite du terrage. Ils subissent une dépréciation, car ils ne sont pas aptes à tous emplois. Le fabricant refuse ceux qui ont encore de la chair atténuante.

Les os de cuisine retiennent également des débris de cornes, de cornillons, du verre, de la ferraille, de la terre, du pain. Un triage à la main sert à apprécier la valeur de la marchandise.

I. *Têtes de bœuf et mouton.* — Les têtes de bœuf ou caboches, et les têtes de mouton ou canards, rentrent dans la catégorie des os de cuisine, mais sont généralement vendues à part pour l'acidulateur.

II. *Dentelles et déchets.* — Ce sont les résidus du travail des os de tabletterie. Ces matières sont très recherchées pour l'acidulation et sont vendues séparément.

III. *Cornillons*. — Les cornillons servent comme les dentelles pour l'acidulation. Ils sont frais ou secs. Les cornillons secs sont souvent fusés et alors ont une valeur moindre.

Les os, par suite de différentes matières qu'ils peuvent contenir à la réception, sont donc classés et triés pour que les opérations qu'ils ont à subir fournissent des produits satisfaisants.

**Triage.** — Le triage s'effectue au moyen de tables à secousses mues mécaniquement ou au moyen de grands blutoirs, l'un ou l'autre outil étant armé de grillages à mailles de 10 millimètres. On sépare ainsi la terre et les petites esquilles qui tombent à travers le grillage, tandis que les cornes, verres, ferraille, etc., sont séparés à la main soit sur la table à secousses ou sur une table tournante située au bout de la table à secousses ou du blutoir. On se contente généralement de recevoir les os directement sur une toile sans fin inclinée, le long de laquelle les trieuses sont disposées. Le mouvement de la toile s'effectue lentement afin de donner le temps de trier et son inclinaison permet de monter les os jusqu'à l'orifice d'un concasseur. Avant de tomber dans le concasseur, les os sortant de la chaîne arrivent sur un plan étroit en fer, incliné à 45°, divisé en deux parties soudées par une bande de cuivre. Chacune de ces parties correspond à l'un des pôles d'un fort électro-aimant situé en dessous. Il s'ensuit que si du fer vient à tomber sur le plan incliné, il est retenu et éliminé par la trieuse qui l'avait laissé passer sur la chaîne. Dans cette méthode de triage, la terre suit nécessairement l'os dans le concasseur, néanmoins une bonne partie de la terre n'est pas chargée sur la chaîne quand le chargeur emploie comme pelle une fourche à dents rapprochées, en pelletant la matière, versée sur une tôle perforée, couvrant une fosse où la terre se réunit. — Quoique cette terre soit éliminée dans la suite des opérations, il est toujours plus avantageux de

l'enlever avant le broyage, afin de ne pas avoir de matières pulvérulentes tant dans le dégraissage que dans les autoclaves à colle. Il y a peu de matières utiles dans ces terres, dont on enlève les esquilles d'os par un blutage plus fin. Elles entrent en composition avec les poudres d'os pour engrais.

**Concassage des os.** — Deux sortes d'outils sont employés avec avantage pour concasser les os, l'un à marche lente, qui est le broyeur à dents, dont un bon type est celui de Houzeau, de Reims, et le broyeur centrifuge à grande vitesse, tel que celui construit par Weidknecht. — Il est bon d'avoir plusieurs broyeurs successifs ayant des pièces de rechange pouvant se remplacer vivement.

Le premier broyeur est dégrossisseur et le second finisseur.

*1° Type à marche lente.* — Il est constitué par deux gros cylindres, formés par des tourteaux épais, circulaires, dentés, et à dents un peu obtuses, alternant avec des tourteaux non dentés, de même épaisseur, mais d'un diamètre moindre de la hauteur de deux dents : l'ensemble des tourteaux est monté sur un axe hexagonal en acier. Les cylindres sont disposés de telle sorte que les dents de l'un correspondent à la partie circulaire de plus faible diamètre de l'autre. Ils sont distants de la quantité voulue pour casser plus ou moins gros. A cet effet, ils sont commandés par des engrenages en acier, à dents profondes, permettant un certain déplacement. L'un des cylindres est à coussinets mobiles pouvant glisser, si la résistance à vaincre est trop grande, et rappelés à leur position initiale par un système de ressorts. Un bon volant est nécessaire pour vaincre les résistances passagères. Le type imaginé par Houzeau, de Reims, est dans d'excellentes conditions, étant construit en acier dur. Laurent et Collot, à Dijon, font ce genre de broyeur. Ceux construits par Krupp atteignent le même but et sont d'une fonte spéciale très dure. On a deux broyeurs,

l'un à la suite de l'autre, avec chaîne à godets pour l'alimentation du second broyeur à moins de disposer les deux paires de cylindres sur le même bâti. Le second broyeur a les dents plus courtes et a ses cylindres plus rapprochés. Il faut que les plus gros morceaux sortant du deuxième broyeur ne soient pas plus gros qu'un petit œuf de poule pour avoir un bon dégraissage subséquent.

2<sup>o</sup> *Type à grande vitesse.* — Dans ce genre, nous avons ceux de F. Weidknecht, de Ch. Golay et Carter. — Voici la description du broyeur Weidknecht, qui est excellent. Ce broyeur se compose d'un bâti proprement dit, en fonte très résistante, en deux pièces, la partie inférieure ou socle et la partie supérieure, chapeau ; ces pièces, à leur partie de contact, sont rabotées, le chapeau est maintenu au bâti, d'un côté, par une articulation formant charnière, de l'autre côté, par un boulon articulé ; cette disposition permet à un seul homme de visiter l'intérieur de l'appareil ou de changer la grille en quelques minutes ; il lui suffit, en effet, d'un coup de clé pour desserrer le boulon articulé, de le renverser et de lever le chapeau qui s'articule sur son axe.

Les paliers sont à grande portée et à graissage constant. En outre, afin de diminuer la surface de frottement de l'arbre, les embases sont supprimées, et pour maintenir le jeu latéral, les embases sont remplacées par des vis de butées qui sont disposées à chaque extrémité de l'arbre et en contact avec les grains trempés, ajustés en conséquence dans les bouts de l'arbre.

L'arbre ainsi maintenu reçoit, en son milieu, un manchon ou moyeu sur lequel sont disposés des leviers fixes ; au bout de ces leviers viennent se fixer des *marteaux articulés* qui font fonction de fléaux, l'articulation permet aux marteaux de se replier en marche si un corps étranger ou un excès de produit était introduit dans l'appareil ; la mobilité a également pour but d'empêcher l'arrêt de la machine par suite de la chute de la courroie si l'alimentation n'est pas faite.

automatiquement ; en effet, les marteaux se repleyant permettent, et cela sans effort, à la matière déjà réduite à finesse de passer par la grille formant tamis, disposée dans la partie inférieure du bâti ; l'appareil étant ainsi dégagé, l'arbre reprend sa vitesse normale, sans avoir à subir d'arrêt.

Les marteaux forment aussivolant, emmagasinant la force vive.

L'appareil est garni, dans son intérieur, sur les faces latérales, de plaques en acier dentelées de grande dureté ; elles sont maintenues par des boulons afin d'en permettre le remplacement facile, le prix de ces pièces est peu élevé. Le chapeau ou partie supérieure est agencé de la même façon sur ces faces latérales ; il possède en outre, sur le plafond, des garnitures également disposées en saillie et fixées par des boulons.

Sur l'arbre, en un endroit disposé à cet effet, se trouve la poulie de commande.

L'appareil est en somme très résistant et les pièces usées faciles à remplacer.

Il n'y a pas d'échauffement, malgré la vitesse, car la ventilation due au mouvement est très énergique.

La finesse du produit ne dépend que de la dimension de la grille qui, pour les os, est composée de barreaux très espacés à travers lesquels les marteaux font passer la marchandise.

Un broyeur à barreaux moins espacés sert de broyeur finisseur et, comme précédemment, une chaîne à godets sert à alimenter le deuxième par le concassage du premier.

On a prétendu que les concasseurs, agissant par choc, développent plus de chaleur qu'il ne faut. Avec des concasseurs tels que celui décrit, marchant à grande vitesse et faisant dans une journée un travail considérable avec des *barreaux de grille très espacés*, la température ne s'élève



jamais plus que dans un concasseur à cylindres dentés, car la ventilation est très énergique et le frottement réduit par la grandeur des passages.

#### EXTRACTION DE LA GRAISSE D'OS

Après que les os ont été concassés et bien ouverts pour permettre la sortie de la graisse, on obtient celle-ci par trois procédés qui sont : 1° le dégraissage à l'eau ; 2° le dégraissage à la vapeur ; 3° le dégraissage à la benzine.

Le dégraissage à l'eau ne donne guère plus du tiers de la graisse contenue dans les os, avec une perte en gélatine provenant des parties superficielles de l'os. Il est vrai que cette gélatine est de mauvaise qualité. Par contre, la colle d'os venant d'os dégraissés à l'eau est supérieure à celle obtenue par les autres procédés. Le dégraissage à la vapeur donne plus de graisse que le dégraissage à l'eau, mais il y a une perte sensible en gélatine. Ce procédé ne convient guère que pour faire des engrais, ou poudre d'os, et non pour l'extraction de la colle. Enfin, l'extraction à la benzine du suif d'os donne la totalité de la graisse contenue à  $1/2$  % près, et, à ce point de vue, il est très avantageux, mais les os fournissent une colle de moins bonne qualité que celle obtenue avec le dégraissage à l'eau. Néanmoins, avec certaines précautions dont nous parlerons, on peut obtenir de bonnes colles.

**1° Procédé de dégraissage à l'eau.** — Ce procédé est le plus ancien et rappelle l'écumage du pot-au-feu. Dans une chaudière cylindrique en fonte, un peu plus large du dessous que du haut, on introduit, au moyen d'une grue, un panier en tôle perforée pouvant contenir environ 500 kilogrammes d'os. Le fond de ce panier, perforé de même, peut s'ouvrir en deux parties semi-circulaires maintenues par des charnières sur une barre transversale divisant le panier en deux par-

ties égales. Des crochets servent à fermer ces deux portes pour le chargement. Le panier est cylindrique, un peu plus petit de diamètre que la cuve qui le contient et moins haut de 15 centimètres. Un fort cercle à la partie supérieure maintient la tôle et porte quatre fortes poignées par lesquelles le croisillon de la grue peut le lever.

La cuve en fonte est perforée à environ 6 centimètres de son bord supérieur d'une série de trous de 20 millimètres de diamètre, correspondant à une sorte de gorge hydraulique circulaire venue de fonte, de 10 centimètres de large,

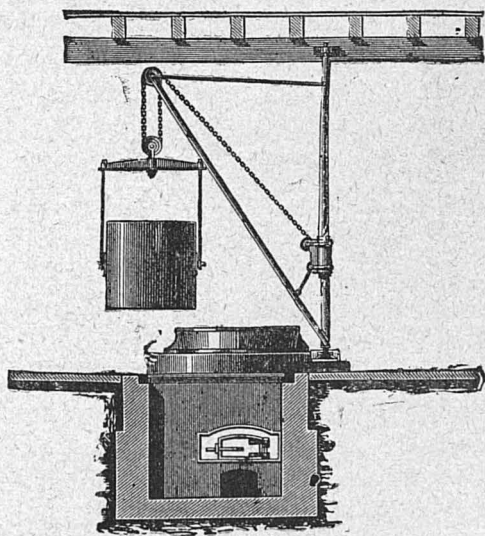


Fig. 13. — Appareil à feu nu ou à vapeur pour l'extraction de la graisse à l'eau.

profonde de 12 millimètres et de même niveau que la cuve. Cette rigole offre une partie plus évasée semi-circulaire d'environ 20 centimètres de diamètre, dans laquelle doit se réunir la graisse. Elle fait office de récipient florentin, car un tube en fer vissé au-dessous, long de 50 centimètres dans la partie descendante, fait un coude en remontant verticalement à la hauteur des trous situés sur la

cuve ; il présente une petite courbure pour écouler l'eau au dehors, tandis qu'un tube droit, vissé sur la paroi verticale de l'évasement de la rigole, permet à la graisse de sortir, car ce tube est au niveau des trous et par conséquent de la couche de graisse. Il s'ensuit que cette rigole ou gorge permet de séparer d'une manière constante l'eau de la graisse.

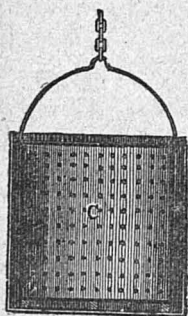


Fig. 14. — Panier perforé contenant les os.

Le panier étant donc chargé dans la cuve à dégraisser avec ses os, on fait arriver de l'eau pour le baigner et on fait barboter de la vapeur dans le fond par un tube circulaire perforé, maintenu contre l'intérieur de la paroi, dans l'espace laissé vide entre le panier et la cuve.

L'eau, arrivée à près de 100°, fait monter la graisse d'os qui vient à travers les trous dans la rigole en même temps que l'excès d'eau.

La graisse, comme nous venons de le dire, sort constamment de la rigole par le tube horizontal de sortie, tandis que l'eau située à la partie inférieure sort par le tube recourbé, sans prendre de graisse. On peut aider à la sortie de la graisse au moyen d'une poussée superficielle ou bien au moyen d'une palette mue mécaniquement, portée sur un arbre vertical fixé sur la paroi de la cuve, pouvant prendre un mouvement de rotation et d'élévation, lors de la fin de l'opération, pour laisser le panier sortir librement. On laisse les os au dégraissage à l'eau environ 1 h. 1/2 à 2 heures, après quoi on les sort du panier pour les passer au laveur. Certains fabricants rendent l'eau de dégraissage légèrement acide par l'acide sulfurique, afin de dégager la graisse de ses combinaisons calcaires. On retire de 1 à 4 % de suif, suivant les os.

La graisse obtenue contient beaucoup d'impuretés. Il faut donc la purifier.

**Purification de la graisse d'os.** — La graisse des os frais est naturellement plus blanche que la graisse des os ordinaires de campagne. On la purifie en la traitant dans un bac en bois doublé de plomb, par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, dont il ne faut pas d'excès. On chauffe donc la graisse et l'eau acidulée par un barboteur de vapeur qui brasse l'ensemble. Au bout de peu de temps, le suif se présente clair et sans trouble à la cuillère. On ferme la vapeur et on laisse reposer. La combinaison de suif, de gélatine, chaux carbonatée et phosphatée et acides gras combinés à la chaux est détruite ; la gélatine est dissoute et oxydée par l'acide, et la chaux se précipite à l'état de sulfate de chaux avec des impuretés diverses. Après repos suffisant, on sépare la couche de suif au moyen d'un tuyau articulé attenant au robinet de soutirage. Ce tuyau permet de prendre graduellement la couche graisseuse pure, puis on rejette les eaux et le sulfate de chaux.

La graisse purifiée tombe par le robinet dans une cuve en bois, ou bois doublé en plomb, où elle est reprise par un lavage à l'eau bouillante ou seulement tiède. Après quoi, on laisse reposer et soutire comme ci-dessus directement dans les fûts pour les usages de la savonnerie ou de la stéarinerie.

On blanchit souvent aussi le suif par le moyen suivant : On ajoute au suif fondu et mélangé de  $\frac{1}{3}$  de son volume d'eau, 2,5 % de chlorate de potasse, on porte le tout à 80° environ et on ajoute une quantité déterminée d'acide chlorhydrique, pour la décomposition totale du chlorate. On met un excès de cet acide pour neutraliser les combinaisons calcaires.

Le suif se trouve épuré et blanchi avec 2,5 % de chlorate, et on obtient la demi-teinte ; avec 5 % de chlorate, on a une blancheur de suif analogue à celle du saindoux.

On lave plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavages ne contiennent plus de chlore, ce que l'on

reconnaît avec le papier ioduré. — Le blanchiment à la lumière est assez énergique : il faut pour cela couler le suif dans des bacs peu profonds que l'on soumet à la lumière. Le battage en présence d'air ozoné constitue aussi un mode de blanchiment.

**2° Dégraissage à la vapeur.** — Le dégraissage des os par la vapeur s'effectue au moyen de l'appareil Fuller. L'appareil se compose d'un grand cylindre en fonte ; l'ouverture supérieure sert pour l'introduction des os, l'ouverture inférieure pour leur évacuation. Ces ouvertures sont fermées par des couvercles articulés, comme dans tout autoclave. L'admission de la vapeur a lieu à la partie supérieure et l'évacuation de la graisse à la partie inférieure au moyen de tubulures et robinets situés près des ouvertures. On fait donc agir la vapeur sous faible pression : celle-ci entraîne la graisse avec elle, et après une heure, le dégraissage est opéré. On obtient ainsi la moitié de la graisse contenue dans l'os. Ce procédé donne lieu à une perte de gélatine d'autant plus élevée que la pression est plus forte. Les os traités ainsi ne sont propres qu'à la conversion en engrais. L'auteur sort également la gélatine par le même digesteur ; mais ces deux opérations, dégraissage et colle, doivent avoir lieu en deux phases différentes, entre lesquelles le lavage des os doit être compris, pour avoir des produits convenables. — MM. Bang et Ruffin ont préconisé l'action de la vapeur unie à un turbinage. On peut sortir ainsi dans une turbine centrifuge la graisse d'abord avec un peu de gélatine, puis la gélatine. Ce procédé n'a pas été adopté par l'industrie : on l'a appliqué cependant au dégraissage des résidus de poissons.

**3° Dégraissage par la benzine.** — Depuis longtemps on a songé en France à dégraisser les os par les dissolvants volatils. Deiss employait le sulfure de carbone et un appareil très bien compris se trouve décrit par A. Payen (*Précis de Chimie industrielle*, atlas pl. II). Comme on avait vu que

les os dégraissés au sulfure de carbone donnaient des colles de mauvaise qualité, le procédé ne put prendre de l'extension. En 1871, M. H. Vohl proposa le canadol comme succédané avantageux du sulfure de carbone. Puis, en 1876, M. Br. Terne prit un brevet en Amérique pour l'extraction par la benzine de pétrole, et c'est M. Fr. Seltsam, à Forchheim, qui fut le promoteur de cette industrie en Europe, que beaucoup de fabricants adoptèrent.

La benzine de pétrole offre en effet des dangers moindres que le sulfure de carbone et sa condensation est plus facile, puisqu'elle bout à une température plus élevée.

*Procédé Seltsam (fig. 15, 16, 17).* — Le procédé Seltsam a pour but de dégraisser les os avec de la benzine de pétrole, en n'employant que fort peu de dissolvant, 16,66 % du poids des os contenus dans l'extracteur. Le matériel consiste en un extracteur A, chaudière cylindrique de 4 mètres de haut et 2<sup>m</sup>,20 de diamètre, avec fonds bombés, grille portant une tôle perforée de trous coniques à peu de distance du fond inférieur, au niveau de laquelle se trouve un trou d'homme de déchargement. Un trou d'homme supérieur sert au chargement. Ces orifices sont obturés par des couvercles à articulations pouvant être serrés solidement par des boulons articulés. B est le distillateur, C le réservoir de benzine, D le condenseur, E le bac à eau de refroidissement, F une pompe à air, G le séparateur d'eau et de benzine. Ces appareils sont reliés entre eux par les tuyaux et robinets figurés. Voici la description d'une opération :

On commence par faire couler dans l'extracteur 80 à 100 litres d'eau en vue de protéger les robinets et le fond contre la corrosion due à la graisse. Ensuite on répand uniformément 7 à 8 sacs d'os concassés privés de poussière. Après quoi, on introduit dans le trou d'homme de déchargement un couvercle en bois pour que les os ne pénètrent



pas dans cet orifice. On charge ensuite l'autoclave au moyen d'un entonnoir. Dès qu'il est chargé avec  $1/4$  des os, on introduit la benzine au moyen de la pompe à air,

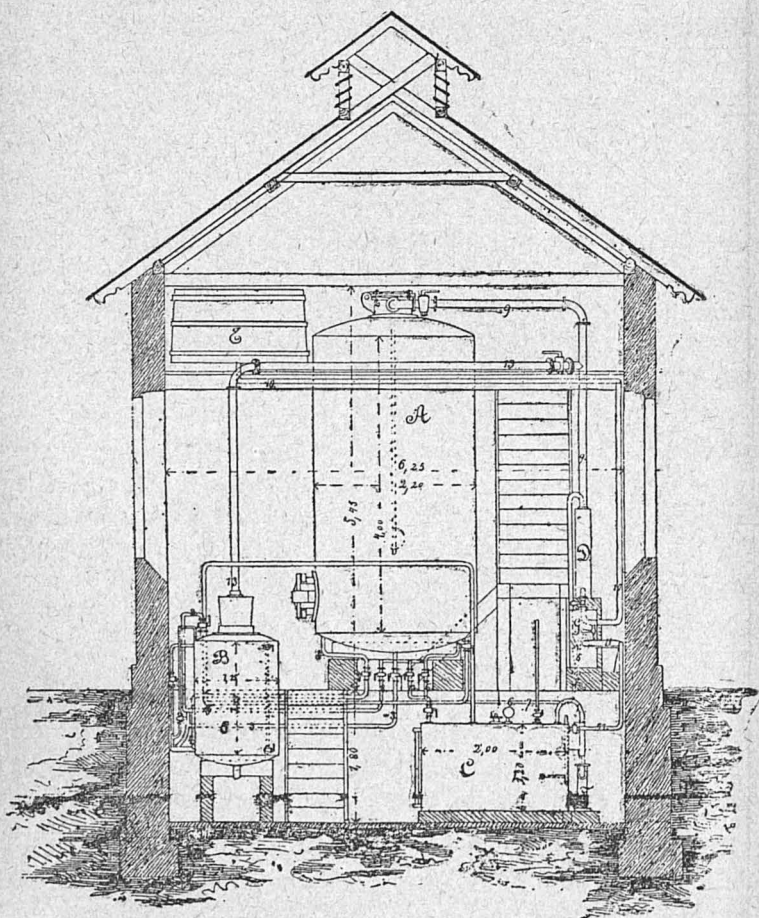


Fig. 15. — Schéma d'une installation pour le traitement de 7 500 kilogr. d'os par jour (procédé Seltzsam).

qui la comprime du réservoir dans l'autoclave où elle arrive par le fond et se répand sur la première couche d'os. On continue le remplissage pendant l'injection. Quand

toute la benzine est refoulée dans l'autoclave, on ferme le robinet d'introduction, on arrête la pompe et on ouvre les

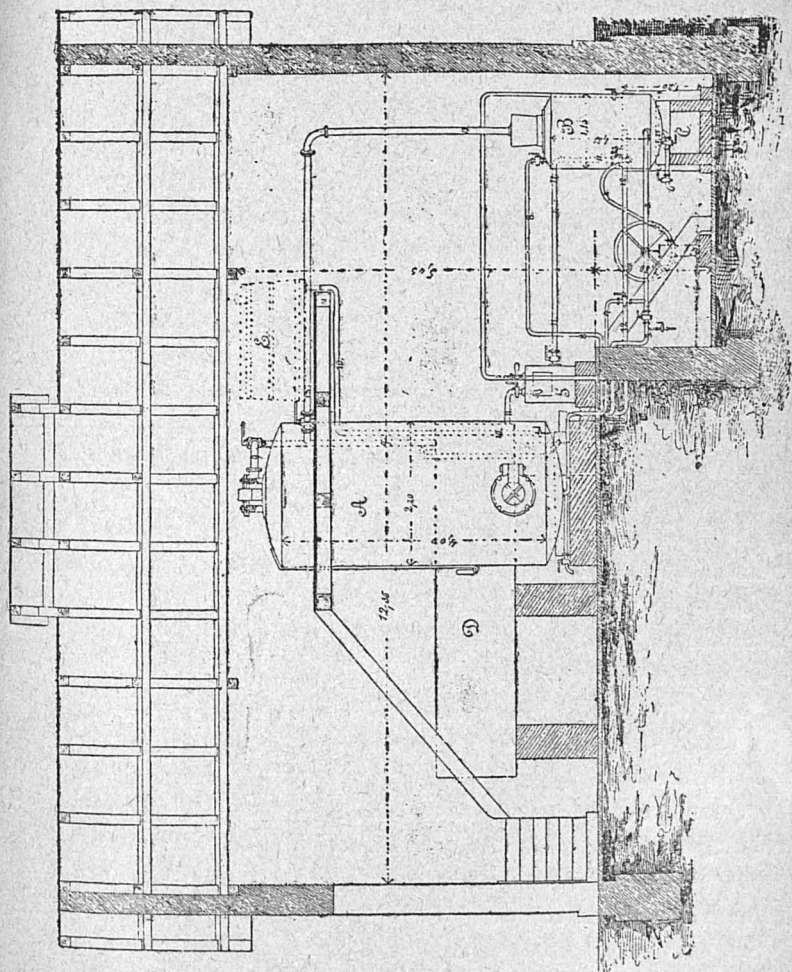


Fig. 16. — Extraction des os par le procédé Sellsam (coupe).

robinets qui étaient restés fermés sur le réservoir. Pendant ce temps, on aura chargé les  $\frac{3}{4}$  des os et l'on peut commencer à chauffer la benzine au moyen d'un serpentin in-



férieur. Quand l'autoclave sera complètement chargé, la benzine sera presque à l'ébullition. Alors on ferme l'autoclave, l'air déplacé par les vapeurs plus lourdes de benzine se rend dans le condenseur et au séparateur d'où il s'échappe dans l'atmosphère. On laisse passer les gaz jusqu'à apparition de benzine condensée. Puis on ferme le robinet supérieur et on porte l'autoclave à  $1\frac{1}{2}$  atmosphère de pression. Après quoi, on ferme tous les robinets et laisse reposer la chaudière jusqu'au lendemain matin. Pendant la nuit, la benzine se condensera dans la chaudière en entraînant avec elle la graisse dans le fond. Le matin de bonne heure, on introduit une pression de vapeur d'une atmosphère dans le serpentin, puis on ouvre le robinet d'écoulement de la graisse allant du fond de l'extracteur au distillateur jusqu'à un niveau de l'indicateur. Alors on ferme ce robinet. Après dix minutes, on chasse l'eau d'interposition restant sur le fond inférieur du distillateur. Puis on distille la graisse au moyen du serpentin. Pendant ce temps, le reste de la graisse benzinée de l'autoclave passe à  $1\frac{1}{4}$  atmosphère. On laissera le manomètre à ce point et on ouvrira le robinet faisant passer la graisse au distillateur, cela graduellement au fur et à mesure qu'il y a baisse de niveau au distillateur.

S'il y avait trop de mousses, on les abattrait au moyen de vapeur filtrant à travers une pomme d'arrosoir au-dessus de la couche liquide.

Quand tout ce qui était dans la chaudière est passé au distillateur, on ferme la communication et on ouvre le gros robinet supérieur de l'extracteur, ce qui permet à la benzine contenue de sortir, de se condenser et de retourner au réservoir en passant par le séparateur. Quand la pression a cessé et que la distillation de la benzine de l'autoclave s'arrête, on admet de la vapeur directe sous le faux fond pour évacuer les dernières parties de benzine qui imprègnent l'os. Pendant ce temps, on arrête le distillateur.

On continue d'évacuer la benzine jusqu'à ce qu'il n'en passe plus. A la fin, on ouvre un peu plus de vapeur directe, pour mieux évacuer le restant. On ouvre finalement le trou d'homme supérieur, puis l'inférieur et l'on procède

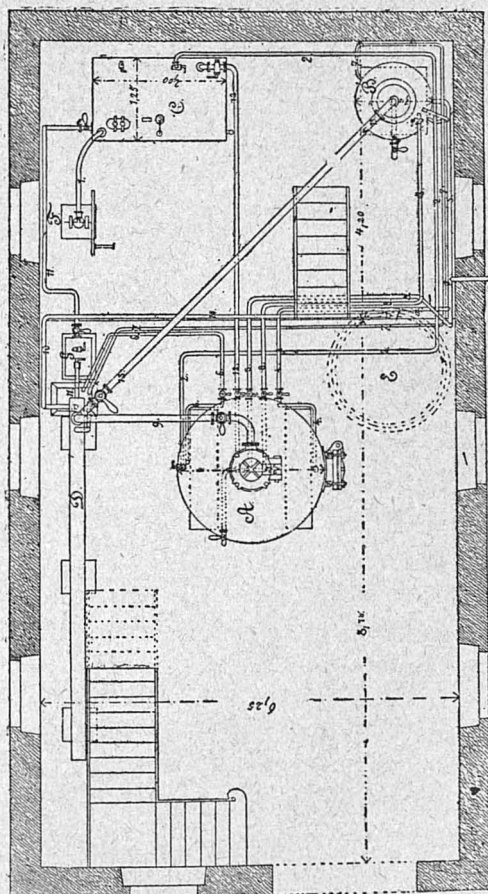


Fig. 17. — Extraction des os par le procédé Seltsam (plan).

à la sortie des os. On reprend alors la distillation interrompue, puis on aide au départ de la benzine contenue dans la graisse par injection de vapeur directe, et quand il ne passe plus à la condensation que de l'eau distillée,

l'opération est terminée. On sort la graisse qui est purifiée comme nous l'avons dit pour la graisse à l'eau.

Dans le procédé Seltsam, on obtient seulement 6 à 7% de la graisse contenue dans l'os supposé à 10 %. La pression est nuisible à la fabrication de la colle d'os et l'opération est longue. La perte en benzine est faible, environ 20 à 25 kilogrammes pour 7500 kilogrammes d'os. Il n'y a pas non plus forte dépense en combustible. Ce procédé offre donc certains avantages. Les plus grandes précautions doivent être prises contre l'explosion. L'usine Seltsam a été détruite par suite d'une explosion due à l'inflammation des vapeurs de benzine provoquée par un bec de gaz situé en dehors du bâtiment.

Aussitôt que l'on a vu le procédé Seltsam réussir, il s'est créé beaucoup d'autres méthodes d'extraction dérivées du même principe, que nous allons passer en revue.

*Procédé Leuner, de Landshut (fig. 18).* — M. A. Leuner évite toute pression pour l'extraction de la graisse d'os. La benzine n'est que le  $\frac{1}{6}$  du poids des os. Ce procédé est meilleur au point de vue de l'extraction subséquente de la colle d'os, car la matière est moins altérée.

Le procédé consiste essentiellement à faire précéder l'opération du dégraissage, d'abord par une action de la vapeur d'eau destinée à chasser l'air des os et à rendre la graisse plus ramollie. Ensuite les os sont soumis non seulement à l'action de la vapeur des dissolvants, mais à celle de la vapeur d'eau qui favorise l'action dissolvante des vapeurs de benzine. Notons que le mélange de benzine et de vapeur d'eau passe à la distillation à une température plus basse que le point d'ébullition de la benzine.

L'appareil digesteur A à faux fond perforé *a a* est chargé d'os et fermé hermétiquement jusqu'au robinet *p*. De la vapeur d'eau directe *y* est introduite par le tube *h* et après avoir expulsé l'air de l'appareil, le robinet *p* est fermé et la pression de la vapeur est convenablement élevée. Les cellules

osseuses se ramollissent et la graisse qu'elles renferment devient plus soluble. Après avoir maintenu pendant un

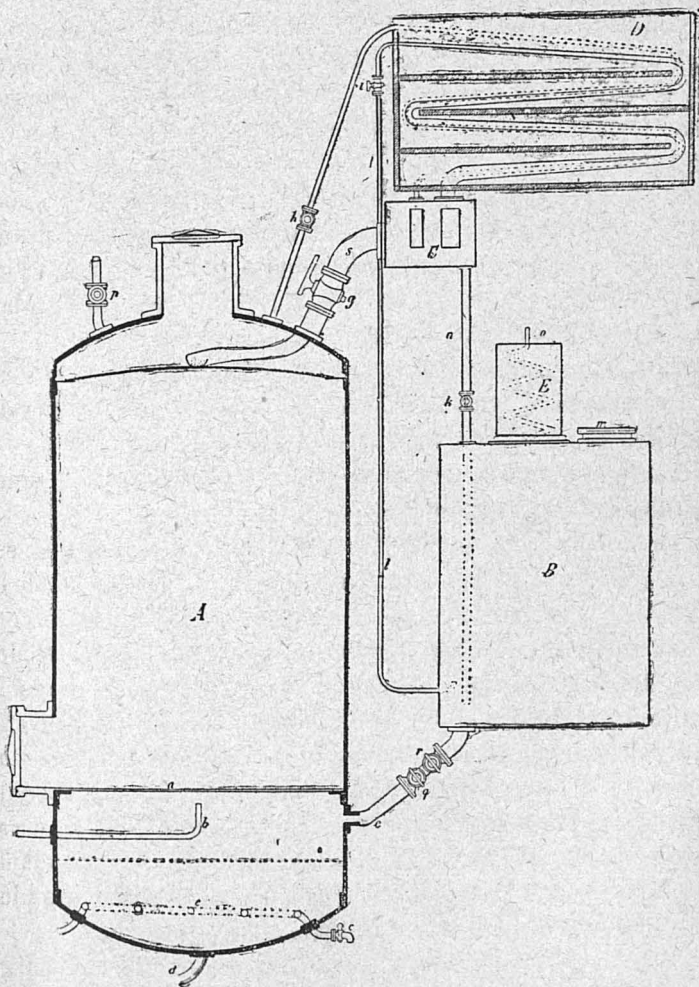


Fig. 18. — Schéma d'un appareil d'extraction des os par le procédé Leuner.

certain temps une pression convenable, celle-ci est ramenée à la pression de l'air extérieur en coupant l'admission de

la vapeur et en ouvrant le robinet *p*. L'eau de condensation est alors vidée par le robinet *d* pour servir de nouveau dans le même but.

L'appareil ou réservoir B est convenablement rempli de volumes égaux d'eau et de benzine ou d'un autre agent liquide volatilisable et capable de dissoudre les corps gras, l'eau formant la couche inférieure dans laquelle débouchent les tubes *l* et *n*.

Après la fermeture des robinets *p* et *d*, on ouvre d'abord ceux *g* et *i* et on établit ainsi la communication avec le récipient *c* et le condenseur de retour D. En ouvrant ensuite les robinets *q* et *r*, le contenu de B est transvasé dans l'appareil A et après les avoir fermés, le réservoir B est chargé de nouveau de la même quantité d'eau.

La couche d'eau inférieure de l'appareil A est alors chauffée au moyen de vapeur d'eau et la chaleur dégagée se communique à la couche de benzine supérieure.

L'appareil se remplit donc des gaz ou vapeurs de benzine qui se rendent par le tube *s* et le récipient C au condenseur D, où ils sont liquéfiés et retombent dans le récipient C.

Aussitôt que le niveau dans le récipient C s'est élevé jusqu'à l'embouchure du tube *s*, la benzine liquéfiée commence à se rendre par le tube *s* dans l'appareil A et en y traversant une disposition servant à diviser le liquide, elle arrose les os et les baigne de toute part. Les vapeurs d'eau, engendrées en même temps, participent également à cette circulation et favorisent l'action dissolvante. Les vapeurs qui ne sont pas complètement condensées passent par le tube *l* et entrent par-dessous l'eau, dans le réservoir B, et, comme ce dernier ne communique avec l'air extérieur que par un petit condenseur à serpentin de retour E, il s'ensuit que le surplus des gaz qui avait pu s'échapper y est condensé et ramené dans l'appareil B.

Après avoir exposé les os pendant quelque temps à la

circulation et à l'action continue des vapeurs d'eau et de benzine liquéfiée, on ouvre le robinet *h*, on ferme celui en *g* et on fait fonctionner le second serpentín pointillé du réfrigérant *D* comme appareil distillatoire. En ouvrant le robinet *k* qui débouche par dessous l'eau, dans le réservoir *B*, la benzine condensée se rend de *C* en *B*. Les tubes de retour du condenseur *D* agissent également sur les vapeurs, qui pourraient s'accumuler en *C*, tandis que le petit condenseur *E* empêche les gaz qui se trouvent en *B* de s'échapper dans l'établissement.

Par une ébullition prolongée du liquide en *A*, toute la benzine est expulsée ou évaporée et recueillie en *B*. Aussitôt qu'il n'y a que de l'eau qui distille, ce qui peut être constaté par des verres d'observation ou des judas vitrés, le dégraissage est terminé.

L'eau et les matières grasses sont alors retirées de l'appareil *A* par le robinet *d*, la graisse est séparée du liquide qui contient de la gélatine et ensuite on procède à la cuisson des os pour colle.

Cet appareil est le plus simple, il y a peu de robinets et tuyaux, peu de benzine en œuvre, les chances d'explosion sont très réduites. Tout le travail avec extraction complète de la colle est fini en 12 heures. Nous remarquerons cependant que la colle qui provient de cet appareil n'a pas la beauté des colles fabriquées dans un autre appareil spécial et ne peuvent convenir, par suite du défaut de lavages, à la clientèle française. A part cela, le procédé Leuner est remarquable par sa simplicité. Le rendement est satisfaisant.

*Procédé Richter, de Silésie.* — Ce procédé est l'équivalent de celui de Seltsam, quant au rendement. L'appareil est plus compliqué. La benzine est de  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{3}$  du poids des os. En voici la description succincte :

Les os à dégraisser sont introduits dans deux autoclaves *A* et *B*. Ils reposent sur un double fond. Au début d'une

opération, il n'y a que la chaudière A qui fonctionne. Une pompe à air ayant fait le vide dans A, on laisse monter de l'eau jusqu'à une certaine hauteur dans le compartiment et on chauffe au moyen d'un serpentín : l'eau ne tarde pas à entrer en ébullition et comme la pompe à air continue à fonctionner, on laisse monter un courant de benzine dans l'autoclave extérieur. La benzine se volatilise, on arrête l'arrivée de vapeur, on suspend le fonctionnement de la pompe, puis on fait arriver un courant d'eau froide dans l'enveloppe. La benzine se condense et retombe chargée de suif en dissolution. Après égouttage suffisant, on arrête le courant d'eau froide et on chauffe l'autoclave. Alors la benzine se vaporise à nouveau et va se condenser dans la chaudière B. On soutire le suif liquide. On vide par un trou d'homme, situé au niveau de la grille, et on charge d'os neufs le récipient A. On fait alors arriver la benzine de B en A d'une manière inverse. Le travail est ainsi continu. On peut reprocher à ce système, l'embarras que donne le trou d'homme de déchargement et la tuyauterie pour traverser une double enveloppe, comme aussi de ne pouvoir se rendre compte des rivets qui viendraient à se perdre sous cette enveloppe.

La condensation de la benzine dans l'autoclave s'effectue plus facilement le long des parois que dans l'intérieur, d'où naît un défaut d'épuisement uniforme. Cet ensemble évite l'emploi du condenseur et réservoir spécial de benzine.

*Procédé W. Büttner, de Gummersbach.* — L'appareil de W. Büttner, est caractérisé par la circulation du dissolvant d'une manière continue de haut en bas à la manière de l'appareil Payen. Il expulse l'humidité des os à traiter au moyen de circulation de gaz chaud, et emploie ensuite le vide avant d'introduire le dissolvant. La benzine sortant du condensateur circule sur les os et tombe en bas avec la graisse dissoute. Cette opération se répète aussi longtemps qu'il y a de la graisse à extraire. L'humidité des os, dissoute



par ces passages dans la benzine, se sépare à l'état d'eau dans le condenseur, de sorte que la matière se dessèche par les passages successifs de dissolvant. Le mélange d'humidité et de benzine plus lourd que la benzine tombe norma-

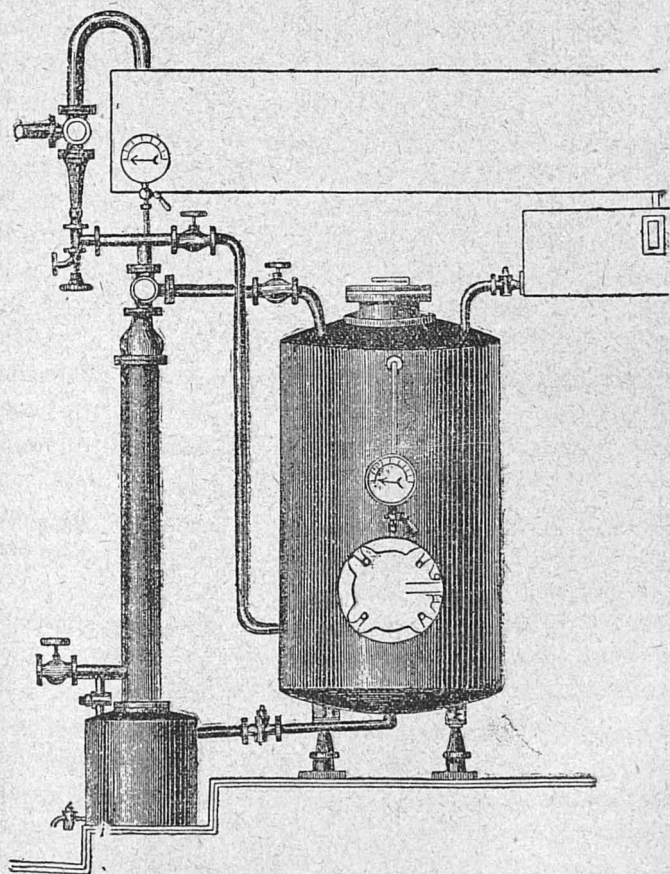


Fig. 19. — Extracteur à benzine de W. Büttner.

lement, de sorte que la benzine pure qui vient à la partie supérieure, s'introduit plus facilement dans les pores et dissout mieux la graisse.



L'opération terminée, la benzine est chassée des os, en produisant le vide dans l'appareil au moyen d'un aspirateur d'air, sans intervention de vapeur directe ultérieure. Les os sortent secs de l'appareil, ce qui est un avantage.

L'épuisement des os est bon et peut s'effectuer à  $1/2$  % près. La durée de l'extraction est d'environ 8 heures ; l'extraction avec dessiccation, d'environ 12 heures. Les os ne perdent pas de gélatine, parce que l'on remplace la vapeur directe pour chasser la benzine par le vide. L'ensemble de l'appareil paraît satisfaisant.

*Procédé Mertz, de Brunn.* — L'appareil Mertz consiste en un récipient dont le fond est pourvu d'un serpentín à vapeur, et dans lequel se trouve le réservoir dans lequel les os sont introduits par le trou d'homme. Le réservoir, combiné avec le réfrigérant, renferme la benzine qu'on fait passer et qui, chargée de graisse par lixiviation, est transportée par un siphon (genre Soxhlet), dans le distillateur, aussitôt que son niveau dépasse une certaine hauteur. Dans ce distillateur la benzine s'évapore, les vapeurs montent et, en passant le long des parois du réservoir, en échauffent le contenu ; elles se condensent dans un serpentín se trouvant en haut et retombent sous forme de liquide chaud dans le réservoir, pour repasser dans le distillateur aussitôt que la hauteur est atteinte.

On n'interrompt cette circulation automatique qu'après avoir constaté l'accomplissement de l'extraction au moyen d'un échantillon. On interrompt l'affluence de l'eau réfrigérante dans le serpentín, les vapeurs de la dissolution, s'écoulant dans le distillateur, arrivent dans le réfrigérant pour se condenser, et rentrent à l'état liquide dans le réservoir. Les dernières parties du dissolvant restées dans l'extract et dans les produits dégraissés sont ensuite chassées par la vapeur directe.

On fait écouler la graisse, tandis que l'extracteur est vidé.

L'extraction se fait sans pression dans cet appareil et les os sortent secs. Tout est combiné pour la simplicité et un prix réduit, mais les réparations sont plus difficiles que dans les autres appareils et on ne peut pas faire des extracteurs d'une trop grande contenance. Il faut compter 8 heures par opération. La perte en benzine est faible comme dans le Büttner.

*Procédé Henri Hirzel, de Leipzig-Plagwitz.* — L'appareil Hirzel produit l'extraction par passage continu du liquide dissolvant sur les os. Une pompe à vide est disposée pour faire le vide avant l'extraction et aussi pendant le départ de la benzine qui imprègne les os.

*Procédé Schleicher.* — Ce procédé est un perfectionnement à l'appareil Seltsam. Il en diffère en ce l'on met en œuvre le double de benzine au moins, et qu'on opère avec une pression très faible. Les os étant chargés dans l'extracteur sans eau, on fait arriver de la benzine par le fond. On porte à l'ébullition, de sorte que les vapeurs de benzine déplacent l'air qui se rend dans le séparateur et de là dans l'atmosphère. Quand la benzine commence à se manifester à la sortie du condenseur, on ferme le robinet supérieur et on monte à une pression de benzine d'environ  $1/2$  à 1 atmosphère, puis on injecte par un système de tubes perforés répartis uniformément, sous le fond supérieur, de la benzine refoulée par une pompe prenant au réservoir. On injecte ainsi par une pompe 500 kilogrammes de benzine venant du réservoir. Cette benzine entraîne avec elle les vapeurs de benzine existantes, les condense et lessive ainsi à chaud les os. Après un repos de 20 minutes, on injecte une charge semblable de benzine, on laisse un nouveau repos de même temps et ainsi de suite jusqu'à ce que 15 charges semblables soient passées par affusions successives avec repos dans les intervalles. La benzine tombe donc à chaque fois en entraînant la graisse et le lessivage est complet. Pendant le même temps, on admet au distillateur les charges successives de

benzine qui régénèrent le dissolvant pour les charges suivantes. Pour une chaudière de 7.500 kilogrammes d'os, 15 charges de 500 kilogrammes suffisent pour épuiser toute la graisse à 1/2 % près. On distille ainsi toutes les charges. On fait passer de la vapeur directe pour enlever la benzine qui reste sur les os et on décharge l'appareil. La graisse est recueillie et purifiée. Cet appareil donne de bons résultats, surtout si les os sont assez peu chargés d'humidité en entrant. La gélatine n'est que peu altérée. Cependant, si on laissait les os en contact avec la benzine pendant la nuit, comme dans le Seltsam, la colle en souffrirait beaucoup. On ne compte que 25 kilogrammes de perte en benzine par 7.500 kilogrammes d'os travaillés. On distille un peu plus de benzine que par le Seltsam, mais le rendement en graisse est presque total.

Nous ne décrivons pas d'autres appareils, cela nous entraînerait trop loin. Nous signalerons les appareils de Harre, de Schneider, à Lehrberg, de Kuhn à Stuttgart-Berg, l'appareil de Kopp, celui de Pœppinghausen, à Heilingensee, qui extrait la colle dans un même appareil rotatif.

Nous ne signalerons que l'appareil jumeau à déplacement de MM. Boulet, Donard et Contamine, qui a été surtout appliqué au travail des déchets huileux et graisseux, il est très bien conçu (1). La charge de chaque extracteur est de 2 400 kilogrammes, l'opération dure 8 heures et la consommation de charbon est d'environ 250 kilogrammes; la quantité de dissolvant employée est de 2.500 kilogrammes pour une charge de 2.400 kilogrammes et les pertes en benzine oscillent autour de 0,25 % de la matière traitée.

(1) Décrit dans notre ouvrage sur la *Fabrication et le raffinage des huiles végétales*. H. Desforges, éditeur, Paris, 1905.

EXTRACTION DU SUIF D'OS PAR LE TÉTRACHLORURE  
DE CARBONE

Dans ces derniers temps on a proposé de remplacer la benzine, presque universellement employée pour l'extraction de la graisse des os, par le tétrachlorure de carbone qui constitue un dissolvant très puissant des matières grasses, bout à une température constante, est ininflammable et ne communique à la graisse aucune odeur désagréable.

Les avantages que présente l'extraction de la graisse des os par le tétrachlorure de carbone sont les suivants : La graisse ainsi obtenue est de meilleure qualité au point de vue de l'odeur et de la couleur et atteint environ 6 francs de plus par 100 kilogrammes que la graisse extraite avec la benzine, qui retient avec ténacité l'odeur du dissolvant, tandis que l'odeur du tétrachlorure de carbone peut être enlevée complètement par la vapeur. De plus, la benzine enlève aussi aux os les produits de putréfaction dont on connaît l'odeur désagréable; le tétrachlorure ne présente pas cet inconvénient. Il est établi, enfin, que ce dernier ne dissout pas les composés gélatineux, et comme l'extraction se fait à une température moins élevée qu'avec la benzine, les os résiduels sont plus propres à la fabrication de la gélatine dont ils fournissent un rendement plus élevé en quantité et en qualité.

Le tétrachlorure de carbone obvie aux exigences des compagnies d'assurance en ce qui concerne les primes à payer pour risques d'incendie. Il permet de réaliser des économies sur la vapeur et l'eau de refroidissement.

Des expériences faites sur grande échelle montrent que la perte de dissolvant est de 5 à 6 kilogrammes par 1.000 kilogrammes d'os extraits avec le tétrachlorure, ce qui, aux

prix actuels de ce produit, représente une perte de 3 fr. 75 à 5 fr. <sup>(1)</sup>.

Cependant, si l'on emploie le tétrachlorure de carbone pour l'extraction de la graisse dans les appareils ordinaires, on observe un phénomène assez étrange : la graisse obtenue est noire ou brun foncé. Ce fait est dû aux produits de décomposition du bisulfure de carbone contenu presque toujours dans le tétrachlorure du commerce, le bisulfure formant avec l'ammoniaque des os et le fer du sang des sulfocarbonates qui se scindent en carbonates et en produits sulfurés de couleur foncée ; ceux-ci restent dans la graisse extraite après qu'on en a éliminé le dissolvant par vaporisation. Les praticiens en ont conclu que les appareils ordinaires en fer sont impropres au traitement des os par le tétrachlorure de carbone. On n'est pas encore fixé sur la nature du métal à employer. D'un autre côté, il est difficile d'employer du tétrachlorure de carbone chimiquement pur, eu égard à son prix élevé.

Le Dr Ahrens, tout en employant du tétrachlorure ordinaire, souillé de bisulfure de carbone, est arrivé à supprimer l'inconvénient que nous venons de signaler. Son procédé consiste à extraire la graisse des os dans un extracteur ouvert, muni de deux plateaux perforés et d'un réfrigérant dont l'eau froide vient recouvrir les os et le dissolvant. Les vapeurs ammoniacales expulsées des os durant le chauffage du dissolvant forment avec l'air qui les accompagne des bulles qui s'élèvent à travers le liquide et entraînent le tétrachlorure de carbone. Pour séparer ces bulles d'air, d'ammoniaque et de tétrachlorure en leurs éléments, l'inventeur a disposé dans le réfrigérant une série de tamis formant spirale, contre lesquels les bulles viennent se briser : grâce à l'action combinée de l'eau froide qui coule le long de la paroi, le tétrachlorure se condense en gouttes

(1) O. BRUCKE. — *Chem. Rev. Fett. u. Harzind.* 1905, XII, 100-102.

huileuses plus lourdes, qui retournent dans l'extracteur, tandis que l'air s'échappe au dehors et que l'ammoniaque est retenue par l'eau froide.

La figure 20 montre l'ensemble de l'appareil, avec la modification du réfrigérant fixé au sommet de l'appareil. Le mode de fonctionnement de l'appareil est le suivant :

L'extracteur A étant chargé d'os, introduits par le trou

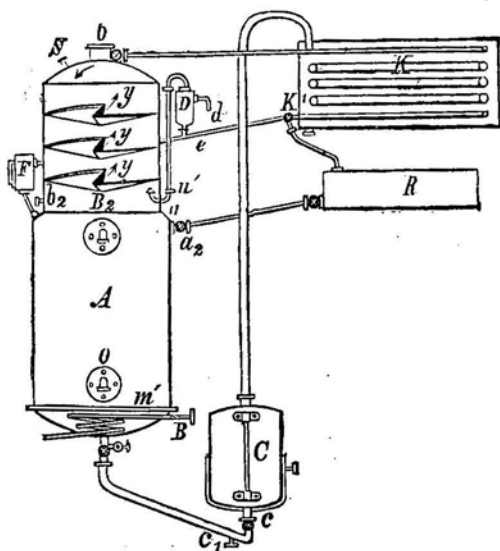


Fig. 20.

d'homme supérieur, jusqu'auprès du faux fond supérieur (qui les empêche de flotter), on ferme les deux trous d'homme O et O' et on y fait arriver du tétrachlorure de carbone du réservoir R de manière à en recouvrir les os ; le dissolvant doit atteindre le niveau m, ce dont on s'assure au moyen de regards. On ferme ensuite le robinet  $a^2$  du tuyau d'arrivée du dissolvant, on fait arriver dans le réfrigérant B de l'eau froide par s en quantité suffisante pour

qu'elle atteigne le trou d'homme supérieur. Pendant ce temps, la soupape du tuyau de trop-plein  $u$  est fermée, tandis que la porte du trou d'homme est ouverte. On chauffe ensuite le dissolvant en A jusqu'au point d'ébullition par le serpentín B' situé sous le faux fond  $m$  et dissout la graisse contenue dans les os.

Les vapeurs de tétrachlorure de carbone formées pendant l'ébullition s'élèvent et pénètrent dans l'eau du réfrigérant, s'y condensent et retournent en A pour recommencer leur ascension. Au commencement de l'ébullition, les os dégagent de l'air et de l'ammoniaque qui entraînent un peu de tétrachlorure de carbone. Les diaphragmes  $y$  du réfrigérant B, qui effectuent la séparation des bulles de gaz, forment une spirale courant vers le haut, s'inclinant vers l'axe du réfrigérant, et sont reliés les uns aux autres par des tamis fins. Les bulles de gaz ascendantes viennent se heurter contre la paroi de la spirale, se dirigent par le côté et passent d'un compartiment dans l'autre jusqu'à ce qu'elles éclatent.

Pendant le passage des bulles sur les plateaux du réfrigérant à travers les tamis, le tétrachlorure se condense sous l'action de l'eau froide qui entre par S, descend le long du réfrigérant et retourne dans l'extracteur. Les vapeurs ammoniacales qui s'élèvent sont dissoutes par l'eau froide et conduites au dehors par le tube de trop-plein  $u$  pour subir un traitement spécial.

Ce tube est muni, dans l'intérieur du réfrigérant, d'une calotte qui a pour but d'empêcher le tétrachlorure d'y pénétrer dans sa descente. Si, malgré ce dispositif, il y pénètre un tant soit peu, on le recueille au moyen du vase de séparation D dans lequel vient se déverser le tube de trop-plein; il gagne alors le fond du vase d'où on le fait écouler dans le conduit  $e$ , tandis que l'eau froide s'écoule du vase de séparation.

Lorsque, au bout de quelques heures, le tétrachlorure est

chargé de graisse, on le fait couler dans l'appareil à distiller C et on recharge l'extracteur de dissolvant frais venant de B. Le mélange de graisse et de dissolvant est ensuite soumis à la distillation en C ; le tétrachlorure est condensé dans le réfrigérant K, d'où il retourne par *e* et F dans l'extracteur. Le récipient F, qui est relié au réfrigérant K d'un côté et avec l'extracteur de l'autre, permet de contrôler la marche de l'opération par suite même de la circulation du dissolvant. A cet effet, il est muni d'un niveau d'eau dont il suffit d'observer les fluctuations pour se faire une idée du fonctionnement des appareils.

L'extraction de la matière grasse s'effectue graduellement de la manière que nous venons d'indiquer, et le dissolvant en est de moins en moins chargé. On prélève de temps en temps des échantillons de la solution en C<sup>1</sup> ; lorsque le dissolvant ne contient plus de graisse, l'opération est terminée, et l'on procède à l'expulsion du dissolvant en A par une injection de vapeur directe : le dissolvant se condense en K, de là il retourne dans le réservoir R pour servir de nouveau, tandis que la graisse, complètement débarrassée du dissolvant, est finalement retirée de C et mise à part.

On peut relier plusieurs de ces appareils en batterie, et transvaser le dissolvant resté dans le premier extracteur à la fin d'une opération dans le second extracteur chargé d'os frais. De plus, au commencement des opérations, l'extracteur (clos) peut être relié à une pompe à air destinée à extraire l'air et les gaz contenus dans les os, ce qui permet de réduire considérablement le dégagement d'ammoniaque au cours de l'opération ; ce détail cependant s'écarte du principe de l'appareil.

Dans la méthode d'extraction en vase ouvert avec le tétrachlorure de carbone, qui bout à 63-78° C suivant son degré de pureté, il est facile de travailler à une basse température uniforme et par conséquent d'obtenir de la graisse



de bonne qualité; d'ailleurs, la décomposition du dissolvant est rendue impossible, les gaz et les sels extraits des os étant éliminés par l'eau qui surnage le dissolvant. Par suite aussi, l'osséine, qui est insoluble dans le tétrachlorure de carbone, est conservée intacte à la faveur de la basse température de l'extraction.

**Observations sur les appareils d'extraction de la graisse d'os<sup>(1)</sup>.**—Il importe pour un bon appareil d'altérer le moins possible l'os devant servir ensuite à l'extraction de la colle. Il faut donc que l'extraction ait lieu sur des os aussi peu chargés que possible d'humidité; que le dissolvant benzine ait un point d'ébullition autour de 80° et ne contiennè pas de parties passant plus haut que 100°; que la pression intérieure due à la benzine en vapeur soit nulle ou ne dépasse pas 1/2 atmosphère; que l'opération de l'épuisement soit courte, tout en extrayant à 1/2 % près. Il vaut mieux employer un peu plus de benzine pour abrégèr l'opération et en cela le procédé Schleicher décrit plus haut est supérieur au procédé Seltsam et donne plus de rendement.

La benzine doit arriver d'une manière uniforme en pluie chaude sur toute la surface des os. Les tôles perforées de Leuner et le système de tubes perforés de Schleicher sont essentiels. L'auteur a employé avec avantage le tourniquet hydraulique, ou croix écossaise des brasseries, mù par la benzine arrivant en charge dans la croix ou mù par moyen mécanique; l'arrosage est parfait si les trous dans les tubes sont calculés dans leur rapprochement suivant les surfaces à arroser. Le départ de la benzine restant dans les os par vapeur directe est ce qui les altère le plus. Pour éviter ces altérations, le vide préconisé par BÜTTNER et d'autres est excellent, la benzine distille rapidement sous l'influence de la chaleur emmagasinée dans les os et on peut sans grand inconvénient aider à la distillation en lançant un léger filet

(<sup>1</sup>) L. GROGNOT. — *Loc cit.*

de vapeur, surtout à la fin, en même temps que l'appareil à vide fonctionne. Il est essentiel que les gaz inertes contenus dans la chaudière pendant l'opération puissent être évacués au dehors sans entraîner de benzine en quantité notable. Aussi il est avantageux de mettre au-dessus du séparateur un tube de dégagement tourné en spire et assez long. L'auteur emploie un tube d'abord tourné en spire, puis montant verticalement pour redescendre ensuite dans un bac clos renfermant de l'eau et muni seulement d'une tubulure allant au dehors de l'atelier. La hauteur du tube descendant est d'environ 10 mètres, de sorte qu'il fait fonction de colonne barométrique en maintenant le vide, tout en laissant les gaz passer s'il y a une légère pression dans la chaudière. Les os doivent sortir de l'autoclave, aussi secs que possible, ce qui évite leur altération, par voie de fermentation et aussi pour pouvoir les casser et les bluter facilement, quand on suit le procédé de fabrication de colle de Seltsam et Hagen <sup>(1)</sup>.

(1) Pour la description de ce procédé, voir notre volume sur la fabrication des colles.

## CHAPITRE VI

GRAISSE DE LAINE. — GRAISSE D'YORKSHIRE. — LANOLINE.  
GRAISSE DE FOULON

---

### DÉGRAISSAGE DE LA LAINE

La laine de mouton contient une importante proportion d'un enduit gras, poisseux, qui est le suint. Ce produit est le résultat d'une double sécrétion cutanée ; il est produit par les glandes sudoripares et les glandes sébacées. Les produits de la sécrétion sudorique sont solubles dans l'eau et on les enlève complètement de la laine brute par un lavage à l'eau ; au contraire, la matière grasse, élaborée par les glandes sébacées, est insoluble dans l'eau et ne peut être éliminée que par un traitement spécial.

Le lavage industriel de la laine comprend dès lors deux opérations : d'abord un lavage à l'eau pure qui enlève tout le suint soluble, opération connue sous le nom de *désuintage* ; et ensuite un lavage à l'eau chargée de savon qui débarrasse la laine de la matière grasse : c'est le lavage proprement dit ou *dégraissage*.

Ce travail fournit deux produits : d'une part, des eaux de suint, renfermant en dissolution tous les produits de la sécrétion sudorique ; d'autre part, des eaux savonneuses contenant sous forme d'émulsion une graisse d'une nature toute spéciale dite *graisse de suint* ou *suintine*.

La laine brute renferme en moyenne 30 % de son poids en suint total, ainsi que le montrent les analyses suivantes de laines brutes, d'après Schædler :

|                          | 1        | 2        | 3        |
|--------------------------|----------|----------|----------|
| Humidité . . . . .       | 22,12 %  | 17,52 %  | 14,23 %  |
| Matière grasse . . . . . | 6,93 »   | 9,16 »   | 8,54 »   |
| Suint . . . . .          | 22,35 »  | 20,69 »  | 22,40 »  |
| Impuretés . . . . .      | 9,80 »   | 13,62 »  | 23,13 »  |
| Laine pure . . . . .     | 40,80 »  | 39,01 »  | 31,70 »  |
|                          | 100,00 % | 100,00 % | 100,00 % |

Ce que nous appelons ici *suint* constitue un mélange de matières de sécrétion sudorique et d'impuretés d'origine extérieure, qu'on extrait de la laine par un simple lavage à l'eau chaude. La matière sèche de cet extrait aqueux a la composition moyenne suivante :

|                                |                |
|--------------------------------|----------------|
| Sulfate de potasse . . . . .   | 2,50 %         |
| Carbonate de potasse . . . . . | 44,50 »        |
| Chlorure de calcium . . . . .  | 3,00 »         |
| Matières organiques . . . . .  | 50,00 »        |
|                                | <hr/> 100,00 % |

Pour dégraisser la laine, après désuintage, on la lave simplement dans des bains alcalins, des solutions de carbonate de soude, de carbonate de potasse, d'ammoniaque ou même d'urine putréfiée. Ces solutions salines, agissant sur la matière grasse, forment le savon nécessaire au dégraisage, surtout si l'on opère à chaud, vers 50-55° C., un peu au-dessus du point de fusion de la graisse, c'est-à-dire dans des conditions où la saponification est facilitée. Dans le travail industriel, lorsqu'on a affaire à des laines très grasses difficiles à laver, on ajoute dans les bacs de lavage, à la so-

lution savonneuse, une certaine quantité de carbonate de soude ou de potasse, ou de l'eau de suint.

On a également essayé d'extraire la matière grasse de la laine au moyen des dissolvants ; le plus connu d'entre eux est le sulfure de carbone, mais il présente l'inconvénient d'adhérer à la laine si fortement qu'on ne peut le récupérer qu'en détériorant les fibres. L'emploi de l'air sec et chaud pour éliminer le sulfure durcit la laine ; la vapeur produit le feutrage. Le meilleur agent à employer est l'air chaud et humide.

En Angleterre, les eaux de lavage de la laine sont généralement recueillies dans de grands bacs ; on les traite par des acides minéraux et on obtient alors la graisse appelée *recovered grease*. La composition de cette graisse varie considérablement suivant que les eaux de lavage sont conservées séparément ou mélangées avec les eaux de lavage de la laine tissée, ce qui est surtout le cas dans les grands établissements où les laines sont lavées, filées et tissées.

L'eau de désuintage de la laine brute contient une quantité suffisante de potasse pour servir de base à une fabrication en grand. A cet effet, on fait évaporer les eaux de lavage et on traite le résidu dans un four à flammes. La matière organique y est comburée et laisse comme résidu salin, d'une part la potasse qu'on a employée pour le lavage, de l'autre la potasse contenue normalement dans la laine brute.

Pendant un certain temps, Richter, à Berlin, dégraissait la laine par l'alcool amylique ; mais la perte de dissolvant était considérable et rendait ce procédé peu rémunérateur. L'éther de pétrole et la benzine constituent d'excellents dissolvants pour l'extraction de la graisse de la laine. Malgré cela, tous les essais tentés pour appliquer ces procédés ont échoué, et nous ne les rappelons que pour mémoire.

La graisse de laine obtenue par extraction de la laine brute avec les dissolvants volatils ne contient que les ma-

tières contenues naturellement dans la laine, c'est-à-dire les acides gras libres, les éthers neutres, les alcools libres, mélangés avec des sels de potasse et des acides gras. Elle a une couleur brune jaunâtre ou verdâtre et une odeur caractéristique de bergerie, une consistance onctueuse un peu tenace, une densité de 0,973 à la température de 15° C. Elle fond à 39-40° C. ; elle est peu soluble dans l'alcool. Il est difficile de la saponifier avec des alcalis.

Depuis qu'on a redécouvert la propriété que possède le suint de former avec l'eau des émulsions qui sont facilement absorbées par la peau, on épure cette graisse par différents procédés et on produit ainsi la graisse de laine neutre, épurée, soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté, connue sous le nom de *lanoline*.

Le suint n'est pas entièrement saponifiable par les alcalis caustiques ; on n'arrive pas à le saponifier complètement, même par une ébullition prolongée, avec la potasse alcoolique à la pression ordinaire. L'alcoolat de sodium (alcool absolu et sodium métallique) ou la potasse alcoolique le saponifie complètement si l'on opère sous pression.

On ne connaît pas encore parfaitement la composition exacte du suint. Il constitue un mélange très complexe d'éthers et d'alcools libres ; parmi ces alcools, le cholestérol et l'isocholestérol prédominent. Lewkowitsch fut le premier qui ait signalé l'erreur que l'on commettait en désignant le suint comme composé d'un mélange d'oléates et de stéarates de cholesteryle et d'isocholesteryle ; le faible indice d'iode des acides gras et des alcools exclut absolument l'exactitude d'une telle manière de voir. L'absence des acides palmitique et stéarique a été confirmée par Darms-tädter et Liefschutz.

D'après Lewkowitsch, la présence du cérotate cérylique affirmée par Buisine ne saurait être acceptée sans confirmation, l'alcool cérylique se trouvant à l'état libre dans le suint brut.

D'après l'étude faite par Lewkowitsch sur la nature des composants du suint, le poids moléculaire des alcools (239) joint au faible indice d'iode (36) indique la présence d'alcools inférieurs saturés, puisque le cholestérol et l'isocholestérol ont un poids moléculaire de 172 et un indice d'iode de 68,3.

Les acides gras, par suite de leur faible absorption d'iode, ne peuvent consister en acide oléique en proportion considérable. Cet auteur a montré qu'ils contiennent des hydroxyacides, vu qu'ils cèdent facilement les éléments de l'eau à des températures un peu supérieures à 100° C. et forment des lactones, qu'ils combinent des quantités considérables d'anhydride acétique et forment des acides acétylés.

#### PROCÉDÉS D'EXTRACTION DU SUINT

De ce qui précède il est facile de comprendre que le suint de laine ait été considéré pendant longtemps comme un sous-produit excessivement encombrant. L'écoulement des eaux de lavage dans les cours d'eaux suscitait des difficultés sans nombre et donnait lieu à des procès. Ce sont ces difficultés qui incitèrent les chimistes à trouver l'emploi de la matière grasse abandonnée aux eaux de lavage par la laine.

Malgré cela, l'utilisation rationnelle de la graisse de laine date d'une époque très récente. Les premières tentatives faites dans cette voie avaient surtout pour but l'extraction des acides gras de la graisse et leur appropriation pour la savonnerie et la stéarinerie ; elles aboutirent à la création de plusieurs procédés industriels qui ne diffèrent que par les détails d'application.

Le premier de ces procédés est dû à M. Buisine. Il consiste à traiter la graisse de laine avec de la chaux sous une

pression de 8 atmosphères, à en séparer ensuite la cholestérine par distillation à la vapeur surchauffée, ou à extraire les matières insaponifiables à l'aide d'un dissolvant. Du savon calcaire résiduel on extrait les acides gras en le décomposant par l'acide chlorhydrique. On peut utiliser d'une manière analogue, par précipitation avec la chaux, les écumes formées par les eaux de lavage de la laine.

Le second procédé, encore plus compliqué, est celui de MM. Ch. Violette, A. Buisine et Alex. Vinchon, que nous allons décrire, d'après le texte même du brevet.

*Procédé de fabrication d'acides gras solides et d'acide oléique avec la graisse de laine*, procédé Ch. Violette, Alph. Buisine à Lille, et Alex. Vinchon à Roubaix (Brevet fr. 1884).

Le procédé qui fait l'objet de ce brevet permet d'extraire de la graisse de laine des acides gras blancs, solides en majeure partie et propres à la stéarinerie, et de l'acide oléique propre à la fabrication du savon.

Pour l'application de ce procédé on se sert d'une chaudière horizontale chauffée soit par un bain métallique, soit au moyen d'un four à air chaud muni d'un dispositif de réglage de la température. La chaudière est munie d'un agitateur destiné à remuer la matière pendant toute la durée de l'opération ; elle est munie, en outre, de trous d'homme pour le chargement des matières et d'une porte de vidange.

Un thermomètre plongeant dans la chaudière indique la température qui règne dans la masse, et un autre thermomètre donne celle du bain métallique. On introduit dans la chaudière de la vapeur sèche ou surchauffée qui empêche l'air extérieur d'y pénétrer pendant toute la durée de l'opération.

Les produits volatils qui se dégagent de la masse en traitement se rendent dans un dôme situé à l'extrémité de la chaudière ; de là ils sont dirigés dans un réfrigérant baignant



dans l'eau froide, muni à sa partie inférieure d'un tube de dégagement des gaz non condensés.

La graisse fondue, parfaitement sèche, contenue dans un bac en charge, est introduite dans la chaudière par un tuyau de communication ; on met aussitôt l'agitateur en mouvement, puis on y introduit par un des trous d'homme de la soude caustique sèche et pulvérisée, obtenue de la soude en lames telle qu'on la trouve dans le commerce. On emploie 1 partie de soude pour 4 parties de graisse de laine. On ouvre ensuite le robinet d'admission de la vapeur surchauffée et on élève la température de la masse à 250-300° C., on maintient cette température pendant quelques heures, puis on vide le contenu de la chaudière dans un bac situé en dessous.

Pendant la réaction, les acides gras libres contenus dans la graisse se combinent d'abord avec l'alcali pour former des savons ; ensuite l'alcali agit à une température suffisamment élevée sur les éthers neutres pour les transformer en leurs deux éléments, savoir : en leurs acides gras (oléique, stéarique, cératique, etc.) et en leurs alcools (cholestérine, isocholestérine, alcool cérotique et autres). Ces alcools, mis en liberté par la saponification, sont également transformés ou non par le même réactif en leurs acides correspondants, par exemple : l'alcool cérylique en acide cérotique. Les inventeurs atteignent ce but en prolongeant ou diminuant la durée de l'opération, en élevant ou baissant la température dans les limites de 250 à 300° C.

La matière est ensuite traitée par l'eau bouillante (3 à 5 litres d'eau par kilogramme de matière). Quand elle se refroidit, le savon de soude se précipite ; on en sépare la liqueur mère par décantation, puis au moyen du filtre-pressé. La liqueur-mère, concentrée, est ensuite calcinée au four et fournit alors la majeure partie de la soude sous forme de carbonate.

On décompose les savons de soude par un acide, soit di-

rectement, soit en les transformant en sels de chaux si l'on veut récupérer la totalité de la soude.

Les acides gras bruts qui surnagent la solution sont recueillis à part, lavés, puis soumis à la distillation fractionnée par la vapeur surchauffée.

Les premiers produits de la distillation contiennent la majeure partie de l'acide oléique et un peu d'acide solide qui se dépose sous forme de granulation ; on extrait l'acide oléique de ce dernier par expression. On obtient ainsi de l'acide oléique parfaitement saponifiable, propre à la fabrication du savon.

Les seconds produits de la distillation, beaucoup moins riches en acide oléique, sont traités de la même manière, mais additionnés d'un peu d'hydrocarbures en cas de besoin, destinés à faciliter la séparation des produits solides par la pression.

Les produits suivants, très riches en acides gras, sont traités de la même manière, avec addition d'hydrocarbures destinés à faciliter le travail de la presse.

Par ce traitement de la graisse de laine, on obtient une grande proportion d'acides gras solides, propres à la stéarinerie (plus de 50 % de la matière première employée), et en outre de l'acide oléique commercial. Ces acides gras solides contiennent, en outre de l'acide stéarique ordinaire, une grande proportion d'acides gras supérieurs, analogues à ceux qu'on trouve dans la cire, et principalement de l'acide cérotique.

Au lieu de soude solide on peut employer aussi bien de la potasse sèche, ou même de la chaux sodique ou potassique. Dans ce dernier cas on procède comme suit : La graisse de laine séchée est mélangée avec  $\frac{3}{4}$  de son poids de chaux sodique, par exemple, contenant à l'état sec  $\frac{2}{3}$  de chaux et  $\frac{1}{3}$  de soude. La masse, qui ne tarde pas à se solidifier, est chargée ensuite dans une chaudière analogue à celle décrite plus haut et chauffée par l'air chaud pendant 10-12

heures à une température de 250-300° C. Dès que la réaction est achevée, on élimine la chaux en excès par un lavage et on achève l'opération de la manière indiquée plus haut.

Ces deux procédés ne paraissent pas avoir reçu encore de nombreuses applications par suite de la complication des appareils et du prix élevé des installations.

\*  
\* \*

Le procédé de Lortzing (Brev. allemand 24.712) est assez curieux. Il consiste à sécher le dépôt gras des eaux de lavage de la laine, à le réduire en poudre et à le transformer au moyen du carbonate de chaux en « asphalte comprimé » ou encore en mastic d'asphalte en lui incorporant une matière solide appropriée ; cet asphalte servirait ensuite pour le pavage des rues.

\*  
\* \*

*Traitement des eaux de dégraissage par l'acide sulfurique.* — Actuellement, les eaux de dégraissage de la laine sont simplement traitées dans des bassins par l'acide sulfurique dont on règle le mieux la dose d'après l'essai alcalimétrique sur un échantillon moyen ; la quantité nécessaire est généralement de 0,4 % d'acide à 66° B. Les eaux de dégraissage sont ordinairement de deux sortes, savoir : celles des *léviathans* ou machines à laver la laine, qui consistent essentiellement en solutions savonneuses tenant en suspension la graisse de laine émulsionnée ; ensuite les eaux plus pures résultant du lavage de la laine filée et tissée dont on élimine le savon employé comme détersif et le corps gras huileux employé pour faciliter la filature (huile d'olive, etc.). Après avoir acidulé ces eaux, on y injecte de la vapeur de

retour pour favoriser la séparation des acides gras. On décante, on fait passer la matière grasse au filtre-pressé (d'abord à froid, ensuite à chaud) ; on obtient ainsi environ 50 % de magma brut sous forme de tourteaux sales dont la composition moyenne est la suivante (Deite) :

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| Eau . . . . .                 | 10,66 %  |
| Matière grasse . . . . .      | 34,74 »  |
| Matières organiques . . . . . | 22,37 »  |
| Sable et impuretés . . . . .  | 30,32 »  |
| Matières minérales . . . . .  | 1,91 »   |
|                               | <hr/>    |
|                               | 100,00 % |

Les 50 % restants qui s'écoulent du filtre-pressé constituent un liquide grassex qu'on épure comme suit : Dans une opération préliminaire on le fait bouillir pendant une heure avec 1/3 de son volume d'eau additionnée de 2 à 3 % d'acide sulfurique ; le mieux est de faire cette opération dans des cuves en bois munies d'un serpentín de chauffage. On abandonne ensuite le liquide à lui-même pendant 2 heures, on fait écouler l'eau, puis on fait bouillir la matière grasse recueillie avec de l'eau ordinaire pour enlever l'acide par lavage, on laisse en repos pendant 12-14 heures, puis on recueille la graisse ou on la déshydrate en envoyant dans la masse un courant de vapeur surchauffée. Le produit est noir : on le blanchit avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, qui donnent de bons résultats d'après les uns, tandis que d'autres affirment le contraire. La solution employée pour le blanchiment se compose de 1 partie de  $K_2Cr_2O_7$ , 3 parties d'acide sulfurique à 66° B. et 10 à 12 parties d'eau. En dernier lieu, on a employé, au lieu de bichromate de potasse, du bichromate de soude qui est meilleur marché et plus soluble. Au lieu d'acide sulfurique on peut également employer son équivalent d'acide chlorhydrique.

En tous cas, il convient de ne jamais dépasser que de quelques degrés la température de la fonte de la graisse,

sinon il devient plus difficile de l'émulsionner, et le blanchiment en est entravé d'autant, par suite de la formation de gros globules au lieu de globules ténus ou microscopiques. On a soin d'agiter l'eau et la graisse pendant 20 minutes à la main ou au moyen d'un agitateur mécanique; on fait ensuite écouler le liquide aqueux coloré en vert sale, et on lave à l'eau chaude la graisse purifiée; elle se compose alors d'acides gras libres, de glycérides et de matières cholestéroïdes.

*Extraction des eaux de lavage au moyen du chlorure de calcium, procédé Vohl.* — Vohl a imaginé pour l'extraction de la graisse des eaux de lavage un procédé qui consiste à les traiter avec une solution de chlorure de calcium, de manière à former des savons calcaires qui, en se déposant, entraînent les matières cholestéroïdes, etc. On recueille le précipité, on le décompose par l'acide chlorhydrique et on fait bouillir de nouveau les matières grasses séparées avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide. Quand on laisse ensuite le mélange en repos, il se sépare en trois couches, savoir: au fond de la cuve une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium, de la graisse épurée à la surface, et une couche intermédiaire d'émulsion dont la séparation présente quelques difficultés. On peut en retirer la matière grasse au moyen de la benzine; on soumet ensuite la solution à la distillation pour obtenir d'une part la graisse, de l'autre le dissolvant. Au lieu de chlorure de calcium on peut aussi employer le sulfate de magnésie.

Neumann emploie comme précipitant un lait de chaux, suivi d'une addition de magnésium et de sulfate de fer; il obtient ainsi au filtre-pressé un liquide clair, et le tourteau resté dans l'appareil est traité par un acide comme ci-dessus.

Comme on le voit, le procédé de raffinage est difficile et compliqué. On ne trouve pas dans les publications existantes une description exacte de la méthode réellement em-

ployée ; les descriptions données dans les différents brevets forment un véritable chaos dans lequel il est difficile de se reconnaître, et de discerner de façon certaine les points qui sont essentiels de ceux qui ne sont qu'accessoires. On trouvera plus loin l'analyse des brevets les plus récents qui ont été délivrés à ce sujet.

#### GRAISSE D'YORKSHIRE

Un autre mode d'utilisation de la graisse de laine nous vient d'Amérique. Il consiste à récupérer les matières grasses des eaux de lavage de la laine, de même que celles contenues dans les déchets de filature et de foulage des tissus. Le produit ainsi obtenu est mis dans le commerce sous le nom de graisse de Yorkshire (*Yorkshire grease*).

Les déchets de l'industrie textile, qui proviennent de l'énorme consommation de savon et d'huile, sont traités à Yorkshire par des acides, et la graisse ainsi récupérée est employée en savonnerie. Les eaux savonneuses sont réunies dans de grands réservoirs en ciment ou en maçonnerie pouvant contenir la production d'une journée, soit 300 à 350 hectolitres. On installe généralement deux réservoirs dont l'un se remplit, tandis que le contenu de l'autre est mis en œuvre. On acidifie ces eaux avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, la graisse de laine et les acides gras provenant du savon employé montent à la surface ; on écume la matière grasse qui surnage le liquide, on la porte sur de grandes toiles filtrantes et on écoule l'eau à la rivière. Le magma obtenu est mis dans des sacs qu'on abandonne à eux-mêmes dans un récipient pendant la nuit, en les chargeant de fardeaux qui en expriment une partie de l'eau. La masse est ensuite pressée soit dans un filtre-pressé, soit dans une presse hydraulique chauffée par la vapeur. Le tourteau formé dans la presse contient les fibres et autres impuretés ; on l'emploie comme engrais.

Quant à la matière grasse, de couleur brune ou noire, de consistance gluante, c'est la graisse de Yorkshire.

Lewkowitsch a analysé des échantillons de cette graisse, exempte de glycérides, d'huile minérale et débarrassée des cendres ; il a trouvé les chiffres suivants :

|   |       |     |
|---|-------|-----|
| Acides volatils. . . . .                | 1,28  | °/o |
| Acides gras libres insolubles . . . . . | 20,22 | »   |
| Acides gras combinés . . . . .          | 48,47 | »   |
| Alcools . . . . .                       | 36,47 | »   |

Les acides volatils paraissent résulter de réactions secondaires. A. et P. Buisine désignent les eaux de lavage de la laine comme une source féconde d'acides gras volatils, depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide caproïque. Le suint contient naturellement une certaine proportion d'acides gras libres qui sont dus en partie à la décomposition du savon. Les acides gras combinés forment avec les alcools des éthers neutres (cires).

La graisse de laine, débarrassée de ses acides gras volatils, est employée souvent comme lubrifiant et comme succédané du dégras. Le plus souvent cependant elle est soumise à la distillation par la vapeur surchauffée et fournit alors la graisse de laine distillée.

#### DISTILLATION DE LA GRAISSE DE LAINE

En Amérique, cette distillation se fait dans des appareils en fonte d'une contenance de 4 tonnes. Pendant les 10-16 premières heures, on les chauffe à feu nu pour vaporiser l'eau ; ensuite on emploie la vapeur surchauffée pour distiller la graisse. Certaines graisses fournissent d'abord un peu de « spirit oil », ensuite de la graisse distillée de première qualité (first distilled grease) qui constitue une huile jaune pâle, claire, très fluide qui, en se refroidissant, se congèle en une masse onctueuse jaune pâle.

Cette graisse met 20 à 24 heures pour distiller. On obtient ensuite une huile verte (green oil) qu'on recueille à part pour la redistiller dans la suite avec de la matière fraîche ; on l'emploie également pour le graissage des gros véhicules.

Environ 36 heures après le commencement de l'opération, on remarque que l'huile distille épaisse et poisseuse ; on ferme alors l'arrivée de vapeur et on extrait de l'appareil la poix résiduelle.

Cette première distillation fournit 20,76 % d'eau et de perte, 4,00 % de spirit oil, 43,54 % de first distilled grease, 13,47 % de green oil et 14,13 % de poix.

Le produit dénommé first distilled grease est parfois soumis à une nouvelle distillation qui fournit 96 % de seconde graisse distillée (second distilled grease) et 4 % de poix tendre. On laisse refroidir lentement cette seconde graisse et on l'abandonne à elle-même à une température de 24° C. pendant quelques heures. La stéarine se précipite sous une forme granuleuse, on en élimine l'oléine par la pression. Il est important que le refroidissement soit lent et graduel si l'on veut obtenir un rendement élevé en oléine.

La matière reste sous pression pendant 6 heures et fournit environ 66 % d'oléine de deuxième qualité, que l'on filtre, et 34 % de stéarine. L'oléine est employée principalement pour le graissage des laines, tandis que la stéarine est utilisée par la corroirie pour nourrir les cuirs ; on l'emploie également en stéarinerie.

Saponifiée par la soude, la stéarine fournit un savon qui forme avec l'eau une masse gélatineuse dont on ne peut extraire l'oléine par l'éther qu'avec les plus grandes difficultés.

On peut ajouter à la stéarine 25 % de paraffine sans qu'il se sépare du pétrole dans la saponification. Cette propriété de la stéarine permet de l'utiliser avantageusement pour fabriquer de la colle qui n'est le plus souvent qu'un





Le résidu qui reste dans le fond de l'appareil à distiller est le goudron de suint; on l'emploie pour le graissage des cylindres chauds.

#### LA LANOLINE PURE OU CHOLESTÉRINE. SES PROPRIÉTÉS

Bien que la lanoline soit connue depuis plus d'un siècle, ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a commencé à la fabriquer industriellement. La lanoline ou cholestérine  $C^{26}H^{44}O + H^2O$  jouit des mêmes propriétés physiques que les corps gras, tout en différant d'eux au point de vue chimique. On la trouve non seulement dans l'organisme animal, mais encore dans le règne végétal. Liebreich a démontré qu'elle se trouve dans l'épiderme humain, les cheveux, l'écaille de tortue, le sabot de cheval, etc. Pourtant, les calculs biliaires ont été pendant longtemps la seule substance dont on tirait la cholestérine. En 1872, Schulze a décrit une méthode pour extraire la cholestérine de la laine grasse (graisse de laine). Il chauffait cette laine pendant 20 heures environ en vase clos à  $100^{\circ}$  C. avec de la potasse alcoolique et, après avoir soutiré et évaporé la solution claire, il mêlait le résidu avec de l'eau et le traitait avec de l'éther. Par ce moyen il obtenait deux couches : la couche aqueuse contenant les acides gras et la graisse de laine à l'état de savons potassiques, et la couche éthérique contenant de la cholestérine en solution. Par évaporation et recristallisation à plusieurs reprises dans un mélange d'alcool et d'éther, M. Schulze obtenait de la cholestérine pure.

La cholestérine ou lanoline se présente sous forme d'une substance jaune, translucide, d'une odeur faible non désagréable, alors que le suint brut se distingue par une odeur désagréable de bergerie. Elle cristallise en tablettes clinorhombiques et a une réaction neutre. Elle est dépourvue

d'odeur et de saveur, peu soluble dans l'alcool froid, mais très facilement soluble dans l'alcool chaud, l'éther et le chloroforme. Elle se dissout aussi dans les acides gras. Son point de fusion est de  $145^{\circ}$  C. et sa densité de 1,067.

Le prof. Liebreich a observé que la cholestérine, quoique insoluble dans l'eau, possède la propriété remarquable d'absorber de grandes quantités d'eau et de former avec elle des émulsions ayant l'apparence de masses parfaitement homogènes. La cholestérine mêlée avec de l'eau est appelée par lui *lanoline*. La lanoline du commerce contient 20 à 25 % d'eau. C'est lui aussi qui le premier a attiré l'attention sur la grande valeur thérapeutique de la lanoline. Peu de temps après, un industriel de Berlin a commencé à fabriquer de la lanoline pure, et depuis cette époque, la fabrication s'accroît sans cesse, ce qui n'est pas surprenant en présence des propriétés utiles de cette substance.

La lanoline peut être employée à la place de la vaseline, de la paraffine et du lard, et il y a tout lieu de croire qu'elle ne tardera pas à remplacer ces deux substances dans l'usage médical. Grâce à sa faculté d'être absorbée par la peau avec une extrême facilité, la lanoline constitue un précieux véhicule pour toutes sortes d'onguents, emplâtres, etc. Elle est aussi employée avec succès dans le massage.

En dehors de l'usage strictement médical, la lanoline est aussi employée dans la fabrication des parfums, des savons, des crèmes, pour le graissage des objets en cuir, etc.

#### PRÉPARATION DE LANOLINE PURE

Pour préparer la lanoline avec le suint de laine, la première condition est de séparer complètement de la lanoline proprement dite les acides gras contenus dans le produit brut.

O. Braun traitait les eaux de lavage de la laine dans un

centrifuge qui retient la lanoline brute et les impuretés en couches nettement distinctes et laissait écouler d'une manière continue l'eau de savon épurée. La lanoline ainsi obtenue est ensuite triturée dans un courant d'eau, puis chauffée avec de l'eau dont on décante la graisse. Celle-ci est soumise à un nouveau pétrissage dans l'eau jusqu'à ce qu'elle soit devenue bien blanche et onctueuse.

On prépare également de la lanoline blanche en partant de la lanoline du commerce qu'on transforme en une émulsion avec de l'eau, du carbonate de soude, de la soude caustique, du savon, etc.

Ce procédé a été amélioré par Jaffe et Darmstädter qui traitent les eaux de lavage de la laine ou les émulsions préparées avec la lanoline du commerce par une solution de sels alcalino-terreux (de préférence avec le chlorure de calcium) pour en éliminer les savons dissous qui se déposent alors à l'état de combinaisons insolubles. On les sépare ensuite de la cholestérine au moyen du centrifuge.

La lanoline brute ainsi obtenue est extraite par l'acétone, qui dissout la graisse de laine, tandis que les savons et les impuretés y sont insolubles. On emploie l'acétone bouillant, on laisse ensuite refroidir la solution ou bien on la distille et on obtient ainsi la graisse pure exempte d'acides, qui, triturée dans l'eau, donne la lanoline pure.

On peut encore faire fondre la graisse traitée au centrifuge avec une faible quantité de chaux de marbre (marbre calciné) et épuiser ensuite par l'acétone la masse complètement anhydre. Mais auparavant, on la traite par un oxydant pour la débarrasser de sa couleur et de son odeur, puis on saponifie à chaud par une solution alcaline les acides gras qu'elle contient ; on obtient alors une émulsion analogue à celle formée par les eaux de lavage de la laine.

La graisse, dépouillée de sa couleur et de son odeur, extraite par l'acétone, puis triturée dans l'eau, constitue la lanoline du commerce.

Un autre procédé d'extraction de la lanoline des graisses de suint est décrit par Ch. Baron <sup>(1)</sup>. On traite ces graisses de la manière suivante :

On se sert d'une chaudière autoclave d'une capacité de 1 500 litres environ, composée d'un cylindre en cuivre muni de deux fonds emboutis et rivés.

A la partie supérieure se trouve un trou d'homme par lequel on introduit la graisse de suint et les matières nécessaires au traitement. Le couvercle est muni d'un anneau pour permettre de le soulever.

Il est maintenu pendant l'opération au moyen de serre-joints à vis.

Au fond de l'appareil se trouvent deux serpentins : l'un, barboteur, est destiné à élever rapidement la température et à servir d'agitateur pour provoquer le mélange intime ; et l'autre, à retour, sert à la fin de l'opération à maintenir une température égale et constante, pour aider à la séparation du savon et de la graisse éthérée. Au milieu, se trouve un robinet pour la décantation, un robinet de purge est situé au bas de l'appareil. L'autoclave porte en outre un manomètre indicateur de la pression et une soupape de sûreté.

Dans l'autoclave, on met 800 kilogrammes de graisse de suint, avec un hectolitre d'une solution de soude caustique à 3°25 B. suffisante pour saponifier les acides gras libres ; on ferme hermétiquement et l'on barbote pendant trois heures à la vapeur, à une pression constante de 2 atmosphères.

On verse ensuite, dans ce mélange de savon et de graisse de laine ainsi obtenu, la quantité de 200 kilogrammes d'eau et de 300 kilogrammes d'éther acétique, puis on agite vivement pendant 8 heures à la pression de 4 atmosphères.

L'éther acétique dissout la graisse de suint non saponifiée, tandis que l'eau se charge des savons et de la plus grande partie des impuretés.

(1) *Rev. Chim. Industr.* 1897, p. 111.

Quand on arrête le barbotage, tout en maintenant la température au moyen du serpentín à retour, le liquide se sépare en deux couches; on décante par le robinet du milieu la couche éthérée qui, plus légère, se trouve à la surface et qu'on lave pour neutraliser, à plusieurs reprises, avec l'eau légèrement alcaline et chauffée à 60 degrés.

Finalement, on lave encore deux fois à l'eau pure et tiède.

En distillant l'éther acétique, qui peut être utilisé indéfiniment, on obtient la graisse de laine neutre et blanche qui, filtrée, peut se vendre et remplir les mêmes usages que la lanoline.

L'eau chargée de savon est purgée par le gros robinet situé au bas de l'appareil; elle est recueillie dans une cuve chauffée à la vapeur, en fer doublé de plomb (cette cuve est munie de deux robinets, l'un au milieu, l'autre au bas). On traite cette eau savonneuse par une solution de 5 % d'acide sulfurique à 66° B. pour neutraliser l'alcali.

On laisse reposer, puis on soutire l'eau acide, et on effectue un ou deux lavages à l'eau pure maintenue bouillante par un jet de vapeur.

Quand l'eau de lavage est neutre, ce dont on juge facilement au moyen du papier de tournesol, on recueille les acides gras qui peuvent servir à la fabrication des savons.

Les liquides acides provenant des diverses opérations sont conservés dans des réservoirs; on recueille les traces d'acides gras qui viennent nager à la surface.

L'eau acidulée peut encore servir pour d'autres fabrications.

#### EXTRACTION DE LA CHOLESTÉRINE ET DE LA PHYTOSTÉRINE SOUS FORME CRISTALLINE

De même qu'on peut se servir de la phytostérine contenue dans les graisses végétales pour déceler leur présence

dans les graisses animales, de même Böhmer <sup>(1)</sup> a fait des essais pour obtenir la cholestérine des graisses animales; il recommande le procédé suivant :

50 grammes de matière grasse sont saponifiés sous réfrigérant à reflux avec 100 centimètres cubes d'une solution de potasse à 20 %, préparée avec de l'alcool à 70 %; on agite fréquemment le flacon au début jusqu'à ce que la solution soit devenue claire, puis on l'abandonne à elle-même au bain-marie pendant 1/2-1 heure. Le liquide encore tiède est versé dans un entonnoir à décantation, le vase ayant servi à la saponification est rincé avec 200 centimètres cubes d'eau, et la solution, suffisamment refroidie, est agitée avec 500 centimètres cubes d'éther pendant environ 1 minute. Lorsque la couche d'éther s'est clarifiée, on la sépare du liquide aqueux, et on traite celui-ci encore 2-3 fois avec 200-250 centimètres cubes d'éther.

La solution éthérique de phytostérine resp. de cholestérine, préalablement filtrée sur un filtre sec, est soumise à la distillation pour chasser l'éther; on chasse le peu d'alcool qui reste le plus souvent dans la solution en la chauffant sur le bain-marie et en y injectant de l'air.

Pour saponifier la matière non encore transformée, on chauffe le résidu sous réfrigérant à reflux pendant 5-10 minutes avec 10 centimètres cubes de liqueur de potasse à 3 %; on verse immédiatement le liquide alcalin dans un petit entonnoir à décantation, et après avoir rincé le ballon ayant servi pour la saponification, on agite le liquide convenablement refroidi avec 80 à 100 centimètres cubes d'éther pendant une minute. Au bout de 2-3 minutes on fait écouler le liquide aqueux qui s'est séparé de la solution éthérique, on agite celle-ci encore 3 fois avec 5-10 centimètres cubes d'eau, on la filtre et laisse évaporer l'éther.

(1) D'après A. RÖHMER. — *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs u. Genussmittel* 1898, p. 51.

On obtient alors un résidu cristallin à cristaux rayonnants de cholestérine resp. de phytostérine qu'on obtient par cristallisation dans l'alcool absolu.

Dans une solution de cholestérine reprise avec de l'alcool chaud, on obtient en laissant évaporer celui-ci, la cholestérine en grandes tablettes minces, brillantes comme la soie, de forme rhombique. En laissant cristalliser lentement une solution alcoolique diluée de phytostérine, on observe la formation de cristaux en aiguilles ayant jusqu'à 1 centimètre de long. Mais dans les solutions concentrées, on n'obtient que des aiguilles très fines. En faisant recristalliser plusieurs fois, on obtient cependant aussi des cristaux larges hexagonaux.

Lorsqu'il y a doute, on peut l'éclaircir en déterminant le point de fusion qui est de  $143^{\circ}$  pour la cholestérine et de  $136^{\circ},5$  pour la phytostérine. Dans les solutions qui contiennent à la fois de la cholestérine et de la phytostérine, les deux corps ne cristallisent jamais côte à côte, mais on obtient, lorsque la phytostérine prédomine, ou si les deux corps sont présents en proportions égales, des cristaux de même forme ou à peu près que pour la phytostérine.

Lorsque la phytostérine prédomine sensiblement (1 partie de phytostérine sur 10-20 de cholestérine), les cristaux formés par cristallisation lente n'ont ni la forme de la cholestérine ni celle de la phytostérine, mais ils se composent de grandes tablettes minces à bords garnis de fines aiguilles émoussées.

Enfin avec des mélanges où la phytostérine est encore plus abondante (1 de phytostérine sur 50 de cholestérine), on n'obtient que les formes cristallines de la cholestérine.

#### EMPLOIS DE LA LANOLINE

Indépendamment de ses applications pharmaceutiques et médicales, la lanoline peut être employée pour l'imper-



méabilisation des tissus et pour le traitement des cuirs <sup>(1)</sup>.

Presque simultanément deux Français : d'une part, le Dr A. Berthier, médecin major de l'armée, et M. Cordier, pharmacien, ont fait des recherches, chacun dans une voie différente, sur les applications de la lanoline. M. Berthier, partant de ce principe que la lanoline devait jouer le principal rôle dans l'imperméabilité de la toison du mouton à la pluie, a pensé que cette substance pourrait rendre des services dans l'imperméabilisation des vêtements, question si importante pour ceux que leurs occupations exposent aux intempéries. Les vêtements ordinaires mouillés, non seulement augmentent la charge de celui qui les porte, mais encore deviennent imperméables à l'air et à la vapeur d'eau.

M. Berthier s'est rappelé fort à propos que les vêtements des Arabes sont imperméables à l'eau, et que précisément ils sont tissés avec des laines non dessuintées : il n'a pas été long à rapprocher les deux indications dans une relation de cause à effet. Par conséquent, pour obtenir ce même résultat avec les vêtements que nous portons, il suffisait de les ressuinter, de leur rendre le suint original que nos procédés de fabrication leur ont fait perdre. Il y est parvenu du premier coup en recourant à la lanoline.

Il a choisi comme dissolvant l'essence de pétrole, et il employait 10 à 20 grammes de lanoline pour 1.000 de dissolvant. La méthode s'est immédiatement affirmée comme excellente : elle peut se pratiquer d'après deux procédés quelque peu différents. Ou bien l'on trempe le vêtement dans le liquide imperméabilisateur, on le laisse quelques instants, puis on le tord pour en enlever l'excédent de liquide ; ou bien on imbibe seulement la surface extérieure au moyen d'une éponge, en apportant une quantité suffisante de la solution sur toutes les parties de l'étoffe. Le

(1) Cf. *Revue technique*, année 1902.

premier procédé coûte naturellement plus cher, il nécessite plus de solution, une partie de cette dernière ne servira effectivement à rien, puisque l'imperméabilisation n'a à agir que sur la surface externe. Pour une capote, un pantalon et un képi, il faut en moyenne 2 litres de la solution, mais la quantité nécessaire varie essentiellement suivant que l'on a affaire à des vêtements neufs ou à des vêtements usés, qui prennent moins de liquide dans leur tissu. En tout état de cause, il faut toujours que les vêtements soient préalablement nettoyés soigneusement (sans savonnage), pour enlever les poussières qui absorberaient inutilement la matière imperméabilisante et nuiraient à cette opération.

M. Berthier s'est livré à des essais comparatifs sur des hommes de troupes qui portaient, les uns les capotes ordinaires non imperméabilisées, les autres une collection d'effets traités comme nous venons de le dire. Les résultats ont été excellents : non seulement les hommes n'ont ressenti aucune chaleur particulière sous les vêtements imperméabilisés, mais on a constaté que l'évaporation de la vapeur d'eau se fait mieux que sous des capotes ordinaires.

L'imperméabilisation obtenue de la sorte se distingue nettement de celle que donne le caoutchouc, et c'est là précisément son mérite : le tissu n'est pas obstrué, le vêtement n'est mouillé qu'en surface, il ne retient qu'une faible quantité d'eau, et cela même avec les vêtements que l'on donne aux hommes qui viennent faire les grandes manœuvres et qui sont souvent usés jusqu'à la trame. Bien entendu, avec ceux-là l'imperméabilisation est sensiblement moins effective, mais encore satisfaisante. Les tissus ressuintés conservent leurs qualités premières ; ils sèchent rapidement au grand air, la couleur n'en est nullement changée, les fibres de ces tissus sont même rendues plus souples.

M. Berthier a réalisé ces résultats aussi bien avec la suintine pure extraite par le sulfure de carbone qu'avec celle qui provient de l'usine Holden, de Croix, ou de l'usine Motte,

de Roubaix, ou avec de la lanoline, ou encore avec de la *lainine* anhydre de Vigier. Un savonnage superficiel et même répété laisse intacte l'imperméabilisation que donne la lanoline. Il n'en est pas ainsi quand il s'agit de suintine ; d'une manière générale, un savonnage profond attaque la matière imperméabilisante, surtout quand le savon contient une forte proportion de soude à l'état libre. Mais le détachage peut se faire, sinon avec l'essence de térébenthine, qui est fort nuisible, du moins avec la benzine, qui ne nuit en rien, ou avec l'alcool.

Ce que nous avons dit de ce procédé démontre que chacun peut aisément le pratiquer, simplement en laissant sécher quelques jours le tissu traité avant de l'exposer à la pluie. Et il est bon de recommander à ce point de vue, comme substance imperméabilisante, un suint neutre que M. Berthier a expérimenté tout particulièrement, et s'en est montré satisfait.

Presque en même temps qu'il arrivait à ces résultats si intéressants au point de vue de l'imperméabilisation des tissus, M. Berthier se disait également que cette graisse, qui entretient si bien le cuir vivant du mouton, devait pouvoir rendre des services précieux aux cuirs des chaussures, et il se mettait à essayer la suintine sur les « godillots » des hommes de troupe de son régiment. On sait que le cirage classique rend le cuir dur et cassant, qu'il lui enlève toute souplesse, qu'il lui fait faire des plis qui sont autant d'occasions de blessures pour le pied du soldat. Enduisez les chaussures avec de la suintine que vous faites pénétrer dans le cuir par des sortes de massages, et vous obtenez rapidement un cuir souple et imperméable, deux qualités précieuses. Du reste, par addition de noir de fumée on peut préparer un cirage excellent (mais non brillant) avec la suintine.

M. Berthier avait remarqué également que ce corps gras donnait de bons résultats sur le sabot des chevaux, et enfin il en avait tiré un excellent parti pour soigner les pieds des

hommes et notamment les petites excoriations produites par les chaussures.

Ce côté réellement médical de la question préoccupait depuis longtemps M. Cordier, dont nous avons cité le nom plus haut, et il est arrivé aux résultats les plus remarquables, en inventant un produit dérivé du suint, et qu'il appelle *agnoline*. Au reste, alors que la lanoline, ce produit extrait du suint qui avait pénétré dans la pharmacie, était employée surtout comme véhicule des médicaments, M. Cordier a découvert que, si son agnoline est susceptible de rendre les mêmes services en assurant une pénétration plus parfaite dans la peau, de plus elle est capable d'agir par elle-même et par elle seule sur nos téguments, en leur rendant sans doute cette matière cireuse qui se trouve normalement dans la peau humaine et qui est presque absolument semblable à la matière cireuse que l'on a pu isoler dans la suintine.

Par des lavages répétés, par des distillations successives qui isolent les parties huileuses donnant à la lanoline son caractère poisseux, il obtient son agnoline, composée presque exclusivement d'éthers de cholestérine fondant à une basse température, et non saponifiable par les alcalis. Ajoutons qu'elle s'absorbe avec une grande facilité par la peau : elle dilate les pores de l'épiderme et lui communique une souplesse à nulle autre pareille.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces nouvelles applications de la lanoline ; on trouvera d'ailleurs plus loin le résumé des principaux brevets délivrés depuis quelques années pour des procédés relatifs au traitement de la graisse de laine en vue de son utilisation.

#### DOSAGE DE LA LANOLINE PURE

Pour déterminer la lanoline dans les corps gras, Liebreich se sert de la méthode proposée par Liebermann pour

la détermination du cholestérol. Cette méthode consiste à dissoudre la substance essayée dans l'acide acétique anhydre et à ajouter à la solution, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré. La présence de la cholestérine dans le liquide détermine une coloration bleue.

Des résultats qu'il a obtenus dans l'analyse du suint de laine épuré, Liefschütz conclut que ce produit doit posséder les caractères suivants :

1° Un suint de laine bien épuré doit être gras, mou et onctueux, et ne doit pas perdre ces caractères si on l'expose pendant quelque temps à l'air. Il ne doit pas posséder l'odeur que donne le suint de laine brut.

2° Il ne doit pas noircir quand on le chauffe.

3° 0,5 gr. de la matière mis en ébullition avec 5 centimètres cubes d'acide acétique glacial, refroidis et filtrés, doivent se colorer tout au plus en jaune brunâtre, non en vert, si on y ajoute 4 ou 5 gouttes d'acide sulfurique concentré.

4° 2 grammes de matière dissous dans l'éther et additionnés de 2 gouttes d'une solution de phénolphtaléine doivent se colorer en rouge si l'on y ajoute une ou au plus deux gouttes d'une solution décimale de potasse caustique.

5° Il ne doit pas laisser de cendre à la calcination.

6° Il doit être exempt de chlore ; on s'en rend compte en faisant bouillir un échantillon de suint avec de l'alcool absolu additionné d'une goutte d'acide nitrique. Le liquide est ensuite filtré et essayé par une solution alcoolique de nitrate d'argent.

#### EXTRACTION DE LA GRAISSE DES PEAUX

La présence de la matière grasse dans le cuir tanné a une grande importance au point de vue des propriétés physiques et de la conservation de ce dernier. C'est pourquoi

on le sature souvent d'huiles. A. Lidow <sup>(1)</sup> a analysé différents échantillons de peaux qui servaient à préparer du cuir marocain; et il en a extrait la matière grasse par l'éther; les quantités obtenues ont varié de 11,9 à 18,3 %. Les constantes de la matière grasse furent les suivantes : densité à 18° C. 0,925, indice d'acide 8, indice de saponification 128, indice d'iode 27,5, indice de Hehner 95,5 (mélange des acides gras insolubles et des alcools), indice d'acide de ces derniers 84. Comme la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide des acides gras insolubles et des alcools est considérable, il faut admettre que la matière grasse contient une importante proportion d'acides gras insolubles dans l'eau, de faible poids moléculaire et d'alcools à poids moléculaire élevé.

La matière grasse extraite des peaux, très difficile à saponifier, est presque complètement insoluble dans l'alcool. Les peaux dégraissées, séchées à 130-140° C. perdent la propriété de se transformer en colle par l'ébullition avec l'eau. Cette graisse paraît être analogue au suint de laine. Certaines peaux de mouton en contiennent jusqu'à 40 %.

Dans les établissements importants de la République argentine on extrait la graisse des peaux de mouton par diffusion au moyen de la benzine et de l'alcool méthylique. Les peaux, débouurrées et humides, sont introduites dans un appareil d'extraction, constitué par un tambour rotatif revêtu de zinc; le traitement dure 1 heure à 1 heure 1/2. Le rôle de l'alcool méthylique est de faciliter le mélange de la benzine avec l'eau. Les peaux sont ensuite retirées de l'appareil et pressées rapidement; on obtient ainsi la majeure partie du corps gras à l'état liquide. On récupère ensuite le dissolvant par distillation.

William Fogar (Brevet fr. 260.799, 28 oct. 1897) préconise le procédé suivant <sup>(2)</sup>. On place les peaux, disposées

<sup>(1)</sup> *Chem. Ztg. Rep.* 1902, I, p. 87.

<sup>(2)</sup> *Rev. Chim. Ind.*, 1897.

sur des cadres ou des châssis, dans une cuve ; après quoi, le dissolvant, qui peut être du pétrole, de la benzine, etc., est élevé d'un réservoir par une pompe et amené dans la cuve où il pénètre et monte lentement, avec aussi peu d'agitation que possible, jusqu'à ce qu'il baigne entièrement les peaux.

À ce moment, on ferme la valve d'amenée et on laisse les peaux en cet état, pendant le temps voulu, pour que l'action de dégraissage s'accomplisse ; pendant ce temps, le couvercle de la cuve est fermé d'une façon parfaitement hermétique.

Lorsque le dégraissage est terminé, on fait revenir le dissolvant de la cuve dans son réservoir primitif, on met en route un ventilateur-aspirateur ou autre appareil aspirateur approprié, de manière à retirer, par évaporation, tout le dissolvant qui reste dans les peaux ; l'air passe d'abord sur les peaux, puis dans des réchauffeurs d'où il revient sur les peaux au moyen de tuyaux et d'organes appropriés.

Une fois le dissolvant saturé du suint ou de la matière grasse qu'il a extraite des peaux, on le conduit à un appareil de distillation, disposé à proximité d'un condenseur, d'où il peut être ramené dans son réservoir.

En disposant ainsi l'appareil, on peut maintenir le dissolvant à une basse température pendant toute l'opération, puisque la partie chauffée ou évaporée de ce dissolvant est condensée avant d'être mélangée à nouveau avec la partie contenue dans le réservoir ; dans la pratique, il y a un avantage particulier à ce que les choses se passent ainsi puisque, lorsque le dissolvant s'échauffe, il dissout, outre la matière grasse, d'autres constituants des peaux, ce qui diminue considérablement la valeur de ces dernières.

On peut encore disposer, à l'intérieur des cuves, des serpents dans lesquels on fera circuler de l'eau froide, ou

bien placer un serpentín semblable dans le réservoir destiné à contenir le dissolvant.

D'un autre côté, on a constaté que l'air et les gaz amenés en contact avec les peaux pour évaporer le dissolvant, ont un meilleur effet sur ces peaux et agissent sur celles-ci d'une manière plus avantageuse, si on les porte à une température douce avant de les introduire ; c'est pourquoi, l'emploi d'un réchauffeur donne les meilleurs résultats. Naturellement, sa capacité devra être proportionnée à la grandeur des cuves et à la quantité de peaux qu'on se proposera de dégraisser.

Les corps gras extraits sont blancs ou colorés en brun ; on les emploie en savonnerie et en stéarinerie.

#### GRAISSE DE FOULON

L'emploi des savons et des huiles grasses pour le foulage des laines et des tissus, dans l'industrie de la soie et du coton, dans les teintureries, etc., a pris une extension tellement considérable que la récupération de la matière grasse contenue dans les eaux résiduaires est tout indiquée, même si l'on fait abstraction des graves inconvénients qui résultent, au point de vue hygiénique, de leur écoulement dans les cours d'eau.

On a calculé que l'Europe emploie à elle seule, pour le foulage des draps, environ 500.000 tonnes de savon et que les eaux de lavage pourraient fournir environ 100.000 tonnes de savon calcaire d'une valeur de 22.500.000 francs.

Il y a plus de 50 ans qu'on a cherché à dégraisser les eaux de savon et à récupérer ainsi une importante quantité de matière grasse qui, autrement, est perdue pour l'industrie. La méthode employée consistait et consiste encore actuellement à décomposer ces eaux par un acide fort, sulfurique ou chlorhydrique. La matière grasse s'en sépare



alors en grande partie sous forme d'une masse émulsionnée dont l'épuration donne lieu à la production d'un déchet assez considérable. Cette épuration a encore pour effet d'accentuer la coloration foncée du produit.

Les vapeurs qui se dégagent de la chaudière sont chargées d'acides gras volatils et constituent, par suite, une gêne pour le voisinage et un danger pour la santé publique.

Pour parer à tous ces inconvénients, Vohl avait proposé de séparer la matière grasse au moyen du chlorure de calcium et de transformer les sels de chaux ainsi formés en un article d'éclairage, en les traitant par une addition de chaux caustique et les soumettant à la distillation.

Inutile d'ajouter qu'en présence de la concurrence du pétrole, la fabrication de l'*oléon* — c'est le nom du nouveau produit — ne présente plus qu'un intérêt rétrospectif; par contre, la précipitation des eaux de savon par un sel de chaux, etc. est toujours indiquée pour l'extraction des acides gras de la matière.

A cet effet, les eaux savonneuses sont traitées par une solution aqueuse de chlorure de calcium jusqu'à ce qu'elles ne donnent plus de précipité caséux. Le savon calcaire formé est ensuite éliminé par filtration des eaux à travers de grands paniers garnis de toile de chanvre, puis égoutté et pressé pour séparer la majeure partie de l'eau qu'il contient.

La masse déshydratée est versée dans des bacs de 4 mètres de haut et 1<sup>m</sup>,50 de diamètre, munis de couvercles, et additionnée de la quantité voulue d'acide chlorhydrique exempt d'acide sulfurique. On active la décomposition par injection de vapeur directe et on obtient les acides gras à l'état liquide. Les vapeurs qui se dégagent des bacs pendant le chauffage passent dans un serpentin en fonte qui débouche dans un récipient clos également en fonte. Celui-ci contient de l'hydrate de chaux et communique par

un tuyau avec le foyer de la chaudière. De cette manière les vapeurs et gaz odorants sont complètement éliminés et comburés.

Lorsque le savon calcaire est entièrement décomposé, on abandonne le mélange à lui-même pendant 6 heures, on recueille la matière grasse puis on soutire la solution liquide de chlorure de calcium par un robinet adapté au bas de la cuve, qui est alors prête pour recevoir une nouvelle charge. On ajoute à la matière grasse une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique dilué, s'élevant à la moitié de la quantité qu'on a employée pour décomposer le savon, et on injecte de la vapeur d'eau pendant 30 à 45 minutes.

La matière grasse s'étant séparée de la solution aqueuse et acide, on fait écouler cette dernière en ayant soin de fermer le robinet quand la partie émulsionnée commence à couler. La séparation de cette couche d'émulsion constitue la phase la plus difficile dans la séparation des acides gras et du liquide aqueux.

L'épuration des acides gras peut s'effectuer de trois manières : elle peut consister soit en une simple déshydratation, soit en une déshydratation suivie du blanchiment et de la séparation des acides gras solides et liquides. Lorsque ces acides ne doivent pas être employés immédiatement en savonnerie et s'ils sont destinés à être mis dans le commerce sous forme d'acides gras, il est indispensable de les déshydrater. A cet effet la couche huileuse émulsionnée est chauffée dans une chaudière à feu nu, et additionnée de sel de cuisine quand elle est de qualité inférieure, ou quand il s'agit de graisse de bonne qualité, par la vapeur sous pression qui circule dans un serpentín en spirale, en fer ou en cuivre, posé sur le fond de la chaudière. Ce dernier mode de chauffage est surtout employé quand les matières grasses proviennent de savon d'huile d'olives.

On a souvent intérêt à blanchir les acides gras obtenus,

tant pour les débarrasser de leur mauvaise odeur que pour leur donner une valeur commerciale plus élevée ; on emploie pour cela les méthodes générales de blanchiment et de désodorisation des matières grasses. Mais d'une manière générale, le blanchiment de la graisse à foulon présente de grandes difficultés, car elle retient avec ténacité les matières colorantes et les impuretés qui y sont dissoutes.

Dans beaucoup de cas, il est avantageux de séparer les acides gras solides des acides gras liquides. A cet effet, les acides gras blanchis sont versés encore chauds dans des bacs de 3 mètres de haut sur 1 mètre de diamètre et refroidis lentement à une température de 9°C. Pour séparer aussi complètement que possible l'oléine de la stéarine il faut refroidir très lentement la matière ; de cette façon les acides solides formeront de grosses agglomérations de cristaux, tandis que dans le cas contraire on n'aura que du grésil qui reste en suspension dans le liquide et sa séparation de l'eau présentera de grandes difficultés. Lorsque l'opération est bien conduite, les acides gras solides s'attachent aux parois ou se précipitent au fond du bac en masses, qui rappellent la forme du chou-fleur. On sépare la masse liquide de la matière solide par un robinet établi dans le fond du bac ; on met celle-ci immédiatement sous presse pour en éliminer le reste d'eau. On l'emploie en stéarinerie.

Les corps gras extraits par un des procédés que nous venons de mentionner ne sont pas des corps neutres, mais de véritables acides qui attaquent fortement les métaux (alliages cuivre-zinc).

Un autre mode de clarification des eaux de foulage consiste à les décomposer par un lait de chaux. Le procédé est le suivant : Auprès des machines de foulage et de rinçage se trouvent deux rigoles par l'une desquelles s'écoulent les eaux épaisses, dans un bassin collecteur ; par l'autre

on fait écouler directement dans les rivières l'eau claire du dernier rinçage.

En supposant que le bassin ait une contenance de 150 mètres cubes il se remplira en 15 jours d'eaux grasses provenant de l'emploi de 1.000 kilogrammes de savon, et correspondant au foulage de 4.000 kilogrammes de tissus. Quand il est plein, on vide son contenu dans un autre bassin de la même contenance, situé à un niveau plus bas, en ayant soin d'y mélanger pendant la vidange du lait de chaux qu'on fait arriver en jet mince d'un tonneau dans la nochière. Lorsque la situation topographique de l'usine ne se prête pas à la superposition des bassins, il est indispensable de faire les transvasements au moyen de pompes.

Le plan du second bassin est légèrement incliné. Dans un coin se trouve fixé au-dessus d'un canal de vidange, un entonnoir prismatique en bois dont le sommet atteint le plafond du bassin; cet entonnoir est muni d'une série d'ouvertures obliques fermées par des bouchons de bois pendant la durée du remplissage.

Le liquide se décompose instantanément après le remplissage. Le savon calcaire se dépose sous forme de flocons, englobe les matières solides qui se trouvent en suspension dans le liquide, telles que matières colorantes, peluche de laine, etc., les entraîne au fond et y forme bientôt un précipité compact. Au bout de quelques minutes, la couche supérieure du liquide est débarrassée du précipité floconneux elle est claire et incolore. Cette clarification qui s'étend à la fois aux matières en suspension et aux matières colorantes en dissolution, est tellement énergique que dans certains cas on ajoute même aux eaux savonneuses d'autres eaux résiduaires fortement colorées pour les épurer en même temps.

L'apparition des flocons dans l'eau constitue un point de repère et indique que l'addition d'eau de chaux est suffisante. Cependant, un excès de chaux n'est pas nuisible à la marche

de la clarification. On compte environ, suivant la teneur de l'eau en savon, 3/10 de mètre cube de chaux éteinte par 150 mètres cubes d'eau grasse.

L'eau étant épurée, on vide le bassin en retirant par le haut les bouchons de bois de l'entonnoir à l'exception de ceux qui se trouvent au niveau de la couche de savon calcaire.

La déshydratation ultérieure du savon calcaire se fait en partie par évaporation spontanée, favorisée par la formation de crevasses. A cet effet, on réunit la masse sur un côté du bassin et on l'étend en couche peu épaisse. Si l'on a l'emplacement pour établir un second bassin, la dessiccation sera plus rapide par suite du temps que l'on gagne par ce moyen.

Le savon calcaire retient l'humidité pendant très longtemps ; par contre, il n'absorbe pas d'eau nouvelle, en cas de pluie par exemple, par suite de sa consistance grasse. Un bloc de ce savon, séché à l'air, peut même séjourner sous l'eau pendant des jours entiers sans augmenter sensiblement de poids. Le résidu entièrement sec fourni par un bassin est d'environ 4 % du liquide traité.

La composition du savon calcaire varie suivant sa teneur en acides gras, impuretés, matières colorantes, etc. ; on y trouve en moyenne :

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| Eau . . . . .                   | 3,11 %   |
| Chaux et oxyde de fer . . . . . | 18,47 »  |
| Acides gras . . . . .           | 71,96 »  |
| Impuretés, fibres, etc. . . . . | 6,46 »   |
|                                 | <hr/>    |
|                                 | 100,00 % |

On le décompose par un acide pour en extraire les acides gras, ou bien on l'emploie comme combustible ou pour la fabrication du gaz à l'huile.

On a proposé aussi d'employer le sulfate de magnésie au lieu du chlorure de chaux, la baryte caustique à la place du

lait de chaux. Quoique ces sels fournissent de bons résultats quand ils sont employés seuls, leur action comme clarifiants est très longue et ils ne produisent parfois leur effet que lorsque la fermentation putride a fait son œuvre.

Pour accélérer la précipitation du savon et la clarification des eaux, Neumann a préconisé un procédé mixte qui consiste à ajouter d'abord aux eaux résiduaires un lait de chaux, à agiter à fond pour bien mélanger et à compléter le traitement, après un repos suffisant, par l'addition d'une solution de sulfate de magnésie ou de sulfate ferreux. La transformation de la chaux et du sulfate en gypse d'une part, en hydrate d'oxyde de magnésium et protoxyde de fer, de l'autre, produit une clarification rapide des eaux, l'hydrate d'oxyde de magnésium à l'état naissant se combinant avec les matières dissoutes et formant avec le gypse un précipité lourd qui englobe les impuretés, les fibres en suspension dans le liquide, et entraînant les combinaisons insolubles qui viennent de se former. Le dépôt, finement divisé, se prête très bien à la filtration, condition indispensable pour le succès de l'opération subséquente. En effet, les matières sont pompées dans un filtre-pressé qui retient les matières solides sous forme de tourteau et laissent écouler l'eau absolument claire.

Le tourteau, c'est-à-dire le savon calcaire, est ensuite repris soit pour la fabrication du savon, soit pour celle des acides gras. Dans ce dernier cas, on le décompose par un acide; les acides gras obtenus sont mis dans le commerce sous le nom de graisse à foulon quand ils proviennent du foulage, de graisse de laine quand ils proviennent des eaux de lavage de la laine. On peut les blanchir, les épurer par lavage, les porter à une température de 70-80° C. et ensuite les abandonner au repos dans une cave à une température moyenne. Pendant ce temps, les acides gras solides se séparent des acides gras liquides. Comme nous l'avons déjà fait observer, le refroidissement doit être très lent pour que

les acides gras solides puissent se séparer en gros agglomérats ; la chaleur solaire a pour effet de ralentir le procédé. En hiver, il convient de garnir les récipients de matière isolante pour éviter les brusques écarts de température, sinon les acides se concrètent en une masse uniforme de granulation fine.

Avec une teneur relativement faible en acides gras solides et lorsque la température de l'air est élevée, c'est-à-dire quand on ne dispose pas de caves, la cristallisation dure souvent de 2 à 3 semaines.

La masse cristallisée est mise sous presse et fournit alors la stéarine ou l'acide stéarique de foulon, qu'on emploie en stéarinerie ; tandis que l'oléine ou acide oléique de foulon est employé en savonnerie.

Pour mettre le savon calcaire en œuvre en vue de la fabrication du savon de soude, on le fait bouillir avec du carbonate de soude et de la vapeur surchauffée ; le savon monte à la surface et on le sépare par le chlorure de sodium.

\*  
\* \*

Comme nous l'avons fait observer ailleurs, le blanchiment des graisses de foulon par les produits chimiques ne réussit qu'imparfaitement ; celles colorées en brun foncé sont le plus souvent réfractaires au blanchiment.

Le procédé de séparation des acides gras par cristallisation que nous venons de décrire n'est applicable qu'autant que les eaux clarifiées puissent s'écouler facilement. Les acides gras de la graisse de foulon ne peuvent être employés en savonnerie que si on les extrait par distillation à la vapeur surchauffée. Cette opération exige une surveillance constante, sinon on obtient des produits de couleur avenante, il est vrai, mais mélangés de substances insaponifiables résultant de la décomposition de la matière grasse. En

outre, si la distillation est mal conduite, les savons fabriqués avec les acides gras obtenus prennent souvent une couleur foncée au bout de quelque temps.

La distillation s'effectue de la même manière que pour la graisse de laine. Mais, comme la graisse de foulon contient toujours une certaine proportion de graisse neutre, il faut la saponifier avant de la soumettre à la distillation. A cet effet, on la traite avec une lessive de soude, en employant par 100 kilogrammes de matière grasse 6 kilogrammes de soude caustique qu'on fait dissoudre dans une quantité d'eau suffisante. On chauffe le mélange dans une cuve munie d'un serpentín à vapeur jusqu'à ce que la dissolution devienne claire. On arrête la vapeur, on décompose de nouveau le savon par l'acide chlorhydrique dont on emploie une quantité correspondante à celle de soude caustique. La décomposition étant achevée, on injecte de la vapeur de manière à séparer rapidement la matière grasse de la solution acide.

Ensuite on supprime la vapeur et abandonne le mélange à lui-même pour permettre à la matière grasse de se réunir. On soutire le liquide clair ou bien on le transvase sans plus au moyen d'une pompe dans un appareil à distiller et on chauffe pour chasser l'eau. Cette opération est indispensable au point de vue de la distillation ultérieure de la matière grasse par suite de sa tendance à mousser et à pénétrer, par suite, dans le serpentín, ce qui obligerait à recommencer le travail.

L'appareil à distiller est en fonte, la tôle étant facilement attaquée par les acides organiques ; le chapiteau et le couvercle du trou d'homme sont également en fonte. Le tuyau d'arrivée de la vapeur débouche un peu au-dessous du fond de l'appareil à distiller ; de là il s'y élève en spirale munie de trous pour la sortie de la vapeur, de telle sorte que celle-ci arrive finement divisée au contact de la masse. On emploie de la vapeur surchauffée.



Au début de l'opération on chauffe d'abord modérément, et on n'admet la vapeur surchauffée que lorsque la température dans l'appareil atteint  $150^{\circ}\text{C}$ . La distillation ne commence qu'à  $250^{\circ}$ . Les vapeurs d'acides gras, passant par le chapiteau, pénètrent dans un réfrigérant où elles se condensent. Les produits plus volatils qui ne sont pas condensés sont conduits dans le foyer de la chaudière pour y être comburés. Ces produits non condensables dégagent, en effet, une odeur nauséabonde ; leur combustion constitue le meilleur moyen de s'en débarrasser.

Comme résidu de la distillation, il reste dans l'appareil une poix noire et consistante.

Les acides gras condensés en premier lieu ont une couleur jaune pâle ou blanche qui ne s'altère pas au contact de l'air si la distillation a été bien conduite. Ils peuvent être employés en savonnerie sans inconvénients en mélange avec des corps gras neutres, car employés seuls, ils donneraient un savon spongieux.

La graisse de foulon a une consistance et une couleur très variables ; tantôt elle est molle, analogue au saindoux ; tantôt elle est tenace et difficile à extraire des tonneaux. Celle de la première catégorie fond à  $30-35^{\circ}\text{C}$ . ; celle de la seconde à  $50^{\circ}\text{C}$ .

Sa couleur est le plus souvent brun sale. Quand on veut distiller la graisse de foulon du commerce, il faut d'abord s'assurer qu'elle ne contient pas d'huile minérale, cas qui se présente fréquemment.

La graisse de foulon se composant principalement d'acides gras, ne doit jamais être employée pour le graissage des machines ; sa seule destination est la savonnerie. Mélangée avec d'autres graisses, elle fournit du savon de graissage et des savons résineux.

## BREVETS RELATIFS AU SUINT DE LAINE

**Extraction du suint d'une graisse pure, neutre** (Brevet allemand n° 48. 030). — Le procédé qui fait l'objet de ce brevet a pour but la fabrication d'une graisse pure, absolument neutre. Il consiste à neutraliser par un alcali la graisse extraite par l'acide sulfurique des eaux de lavage de la laine, à la dissoudre à l'état humide ou à l'état sec dans un dissolvant énergique, tel que la benzine ou le sulfure de carbone, et d'ajouter immédiatement une solution de sel de cuisine, de sulfate de soude ou d'un autre sel hydrophile. Par ce moyen on arrive à séparer les parties savonneuses de la solution de graisse qu'on obtient ensuite en chassant le dissolvant par distillation.

**Fabrication d'une gomme-résine soluble dans l'eau** (Brevet allemand n° 52.978, du 18 avril 1889). — Les gommes-résines extraites des eaux de lavage et de peignage de la laine constituent des produits nouveaux, absolument inconnus jusqu'ici. Ils sont de couleur foncée, insolubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone, l'alcool à fort degré, mais solubles dans l'eau, l'alcool dilué et la graisse de laine ; on les obtient à l'état sec, pulvérulent.

Ces produits, dont la présence dans les eaux de lavage de la laine n'avait pas encore été remarquée jusque-là, sont la cause de certains phénomènes que l'on observe dans le traitement de ces eaux ; ces phénomènes deviennent dès lors explicables.

Le traitement appliqué est le suivant : On précipite les eaux de lavage de la laine par de l'acide sulfurique. Le dépôt résiduel ainsi obtenu, séparé de l'eau, constitue le point de départ de la fabrication du nouveau produit. Ce dépôt se compose d'impuretés, d'acides gras, de suint neutre et de matières extractives.

Ce dépôt tout d'abord est saponifié, puis dissous dans cinq ou six fois son poids de benzine, chauffé et agité jusqu'à ce qu'il forme un mélange bien homogène. On y ajoute ensuite, tout en continuant d'agiter sans interruption, de l'alcool à 95 % en quantité égale à environ  $1/10$  de la benzine employée ci-dessus. Lorsque le tout est bien mélangé, on abandonne la matière au repos : elle se divise alors rapidement en deux couches dont la supérieure se compose d'une dissolution de lanoline, tandis que l'inférieure contient les matières extractives.

On décante la couche supérieure. La couche inférieure, qui contient encore un peu de lanoline, est reprise avec de la benzine et de l'alcool comme le dépôt obtenu en premier lieu par l'acide sulfurique, et aussi souvent que c'est nécessaire pour en éliminer complètement les dernières traces de graisse de laine, ce que l'on observe lorsque la couche supérieure qui se forme chaque fois en est exempte, car la présence de graisse de laine dans les matières extractives fait que celles-ci se dissolvent dans les dissolvants de celle-là, ce qui est un obstacle à leur isolement à l'état pur.

Le dépôt résiduel finalement obtenu est soumis à la distillation qui en élimine les produits qui y adhèrent, puis séché et traité par l'alcool absolu pour en éliminer les dernières traces de savon ; on en obtient ensuite la gomme-résine par extraction par l'eau, par l'alcool dilué ou par quelque autre dissolvant.

Ce qui est nouveau dans ce brevet est le traitement par la benzine et l'alcool et la formation du dépôt débarrassé de graisse de laine et de savons, et qui seul fournit ensuite les matières extractives.

La gomme-résine ainsi obtenue est employée principalement dans la fabrication du cirage pour objets en cuir.

**Extraction de la cire de laine contenue dans la graisse de laine** (Brevet allemand n° 76.613, délivré à Benno Jaffé et L. Darmstædter, 23 juin 1902). — La graisse de laine se

compose essentiellement d'un mélange de combinaisons étherées de cholestérines et d'ischolestérines, et de divers acides gras libres. Combinés avec certains acides gras, la cholestérine et l'ischolestérine forment des éthers analogues à la cire et bouillant à une température élevée ; tandis que, avec d'autres acides gras, ils forment des graisses molles, plus ou moins fluides.

La présente invention a pour objet de séparer la graisse de laine en les éléments de ce mélange, d'une part les éléments solides analogues à la cire, de l'autre les éléments fluides, et leur traitement pour en isoler la lanoline.

On avait déjà observé antérieurement que, parmi les graisses de laine, les unes sont plus ou moins solides, les autres plus ou moins fluides. Dans le brevet allemand n° 42.172 se trouve la description d'un procédé d'extraction de ces sortes de graisses de laine de différente consistance (en partant du savon calcaire résultant du traitement des eaux de lavage de la laine par la chaux) ; ce procédé consiste à traiter le savon calcaire d'abord par l'alcool à haut degré, ensuite par la benzine, le sulfure de carbone ou le benzol, et enfin, en troisième phase, par l'éther et le chloroforme.

Dans la première extraction on obtiendrait la partie la plus molle de la graisse de laine, dans la troisième, la partie la plus dure, tandis que dans la deuxième on isolerait l'élément de consistance intermédiaire.

On a déjà extrait également de la graisse de laine une matière analogue à la cire et désignée sous le nom de *cire de laine* (Brev. all. 55.110), mais ce produit, moins dur que celui désigné sous ce nom, est en réalité tout différent.

Le présent brevet a pour objet d'extraire de la graisse de laine, non les éléments plus ou moins solides (éthers de cholestérine et d'ischolestérine), mais la cholestérine et l'ischolestérine ainsi que les alcools gras supérieurs (qui constituent un des éléments de la graisse de laine) qu'on

met en liberté après saponification, grâce à la solubilité des savons d'acides gras supérieurs dans certains solvants à chaud, dont les savons se précipitent par le refroidissement, tandis que les substances qui forment la base de la graisse de laine, c'est-à-dire la cholestérine libre, l'ischolestérine et les alcools gras supérieurs (appelés *cire de cholestérine* dans le brevet allemand 55.110) sont extraits de la solution par distillation. Il est impossible de confondre ces corps avec la cire sus-désignée, qui constitue un élément naturel de la cire de laine, et qui n'est autre qu'un éther de cholestérine et d'ischolestérine, c'est-à-dire une combinaison chimique des alcools avec les acides gras supérieurs.

Les inventeurs ont élaboré un procédé qui permet d'extraire de la graisse de laine la cire, c'est-à-dire les éléments solides, sans la modifier, et de la séparer des éléments plus ou moins fluides. A cet effet, ils isolent d'abord les éléments solides, ensuite progressivement les éléments liquides, ce qui donne le moyen, en arrêtant l'opération au moment voulu, de décomposer la graisse de laine en deux ou trois produits de consistance différente. Les différentes combinaisons d'acides gras, en effet, ne se séparent pas nettement comme on pourrait le supposer, mais ils sont toujours mélangés les uns avec les autres ; cependant, dans le mélange obtenu tout d'abord, les combinaisons dont le point de fusion est le plus élevé prédominent, les combinaisons à point d'ébullition moins élevé se séparent ensuite, tandis que les éléments les moins solides restent le plus longtemps dans le mélange traité, de sorte qu'on peut interrompre l'opération quand on a obtenu d'une part la cire de laine que l'industrie emploie principalement comme succédané de la cire d'abeilles, de l'autre la lanoline plus fluide qu'on reprend pour l'épurer.

Ce procédé, d'ailleurs, peut être appliqué de la même manière à la graisse de laine brute, dont on peut extraire d'abord la cire de laine, ensuite la lanoline brute que ses

propriétés distinguent nettement du produit connu jusque-là sous ce nom.

Le procédé employé consiste à faire dissoudre la graisse de laine dans l'huile de fusel ordinaire.

L'expérience montre que, en refroidissant la solution, les éléments solides de la cire de laine commencent déjà à se précipiter à quelques degrés au-dessous de leur point de fusion, et qu'ils entraînent peu à peu des quantités variables des éléments plus mous — probablement des combinaisons de la cire avec les acides gras inférieurs, — de sorte que l'opérateur peut interrompre la précipitation dès qu'il juge avoir isolé la cire en proportion suffisante et que la solution de graisse de laine brute ne contient plus que les éléments fluides.

Ces derniers sont repris et traités d'après les procédés brevetés antérieurement.

**Distillation fractionnée de la graisse de laine** (Brev. allemand 73.379, du 15 février 1903. L. Krause et J. Mayer, à Wittemberg). — La graisse extraite de la laine se compose en majeure partie d'acides gras libres et de combinaisons d'acides gras avec la cholestérine et l'isocholestérine. Comme les cholestérines, qui forment environ la moitié des éléments contenus dans la graisse de laine, sont insaponifiables et insolubles dans l'eau, il est impossible de les éliminer du savon comme la glycérine est extraite du savon dans la saponification des graisses à base de glycérine, mais elles y restent et rendent le savon inutilisable.

On ne réussit pas davantage à extraire du savon fait avec la graisse de laine les acides gras libres au moyen des acides minéraux, les cholestérines restant invariablement mélangées avec les acides gras. La graisse de laine distillée par la vapeur surchauffée n'est autre chose qu'un mélange de cette nature. Un autre procédé consiste à émulsionner la graisse de laine avec une solution de soude à chaud, à décanter la masse de cholestérine qui surnage l'émulsion et

de déplacer de nouveau par un acide les acides gras du savon. Enfin, un troisième procédé, encore plus compliqué et plus coûteux, consiste à chauffer la graisse de laine à l'abri de l'air avec des alcalis ou avec de la chaux, à décomposer ensuite par un acide le savon formé par la réaction et à extraire les acides gras par la distillation à la vapeur surchauffée.

Tous ces procédés sont compliqués et coûteux.

Le procédé qui fait l'objet du présent brevet est à la fois simple et peu dispendieux ; il consiste à traiter directement la graisse de laine pour en obtenir séparément les acides gras et les cholestérines insaponifiables. Il est basé sur ce fait que les acides gras distillent avant les cholestérines. La graisse de laine est donc soumise à une distillation fractionnée ; celle-ci peut être exécutée avec emploi de la vapeur surchauffée, ce qui suppose un outillage compliqué et une installation plus coûteuse. C'est pourquoi les inventeurs pratiquent la distillation fractionnée sèche ; pour la mener à bonne fin, il suffit d'adapter un dispositif permettant d'éliminer soigneusement les produits gazeux de la distillation. Ils y arrivent en plaçant l'appareil de manière à amener les produits gazeux directement dans une cheminée qui les écoule au dehors. A cet effet, les gaz de décomposition s'échappent par le haut de l'appareil, tandis que les produits condensés sont recueillis au bas. La distillation sèche est conduite de la manière suivante : la graisse de laine, telle que la fournit le commerce, est introduite directement dans la chaudière de l'appareil et déshydratée tout d'abord à chaudière ouverte ; la chaudière étant ensuite fermée, on commence la distillation proprement dite. Les produits de la distillation passent d'abord par un tuyau métallique de grande section et s'y condensent en majeure partie ; ce tuyau débouche dans un autre tuyau, vertical, qui traverse le toit et débouche dans l'atmosphère et par lequel les gaz non condensés s'échappent, tandis que les

produits condensés s'écoulent vers le bas dans un coude où ils sont recueillis.

Il distille d'abord une huile jaune clair, composée en grande partie d'acides gras libres, qui se condense au froid en prenant une consistance granuleuse. Lorsque le produit qui distille commence à brunir, ce qui arrive généralement quand on a distillé la moitié de la charge, on change de récipient pour recueillir à part ce produit qui se compose en majeure partie de cholestérine. La distillation fournit donc deux produits :

1° La première moitié du distillat, de couleur jaune clair qui possède un point de fusion peu élevé, et se compose en majeure partie d'acides gras libres, facilement saponifiables, même à froid. Ce produit peut être employé en savonnerie après qu'on l'a débarrassé par le raffinage, des éléments empyreumatiques qu'il contient. Les inventeurs désignent ce produit sous le nom de *lanoléine*.

2° La seconde moitié du produit, qui a une coloration noire et un point de fusion élevé, se compose en grande partie de cholestérine; on l'emploie à des usages divers dans l'industrie des corps gras, par exemple comme succédané de la cérésine dans la préparation de la graisse à base de vaseline pour l'entretien du cuir, etc. On le désigne comme cholestérine brute.

**Décomposition du suint de laine en ses éléments** (Brevet allemand n° 74.882, du 26 janvier 1893. Jacob Mayer, à Francfort-s./Mein). — On décompose le suint de laine en ses éléments tout en l'épurant, par la distillation dans le vide sous une pression maximum de 100 millimètres. Le distillat contient les acides gras libres, la cholestérine et l'ischolestérine à l'état pur. La séparation de ces combinaisons se fait d'après les méthodes connues, en liquides et en solides. Les produits ainsi obtenus sont employés dans la stéarinerie, la savonnerie et la fabrication de la lanoline.



**Fabrication de graisse de laine de couleur claire** (Brevet allemand n° 76.381, du 26 mai 1893. W. Kleemann, à Hanovre). — Un fait qui a échappé aux observateurs est que la coloration foncée de la graisse de laine ordinaire du commerce résulte de la présence des produits de décomposition de la gélatine et des matières albuminoïdes.

Si l'on réussit à éliminer ces corps de la graisse de laine avant qu'ils ne se décomposent, on obtient finalement une graisse de couleur jaune clair. Les moyens propres à éliminer ces impuretés d'une dissolution de graisse de laine dans la benzine ou dans d'autres solvants, sont l'acide tannique, les acides ortho-pyro et métaphosphoriques, l'acide acétique ou l'acétate de plomb, sous l'action simultanée ou successive de l'alcool. Employés seuls, ces corps pris isolément sont impuissants à précipiter tout ou partie des matières albuminoïdes, leur action doit toujours être complétée par celle de l'alcool. On peut introduire ce dernier dans la dissolution de graisse de laine soit en employant les réactifs susmentionnés en dissolution dans l'alcool, soit en les y mélangeant à un état concentré en dissolution dans l'eau, agitant et ajoutant ensuite l'alcool qui provoque immédiatement la séparation des impuretés précipitées. L'alcool employé seul reste sans action sur ces matières.

La précipitation obtenue d'une part par l'action simultanée des acides et des sels susmentionnés et par l'alcool de l'autre, est expliquée en ce sens que les corps gélatineux et albuminoïdes qui, quoique insolubles individuellement dans la benzine, possèdent néanmoins la propriété de se dissoudre avec la graisse de laine dans les dissolvants de cette dernière, sont amenés par l'action des acides et des sels précités, à l'état de combinaisons qui déterminent cette solubilité. L'addition de l'alcool détruit cette solubilité et dès lors elles se précipitent.

Ces propriétés ont donné lieu à l'élaboration du procédé suivant :

La dissolution de graisse de laine dans la benzine [(préparée de préférence d'après les indications contenues dans le brevet allemand n° 74.646) ou toutes autres dissolutions de graisse de laine], est additionnée d'une faible quantité d'acide phosphorique sirupeux ou de l'un quelconque des agents ci-dessus mentionnés : on agite pour bien mélanger et, sans arrêter l'action de l'agitateur, on ajoute au mélange de l'alcool en quantité correspondante à 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub> de la benzine employée. On cesse ensuite d'agiter et on laisse déposer la matière, ce qui exige très peu de temps. Si l'on emploie l'acide phosphorique en dissolution dans l'alcool, il est clair qu'on ne devra pas ajouter de l'alcool une seconde fois.

La quantité d'acide phosphorique nécessaire pour précipiter les matières gélatineuses et albuminoïdes, etc., varie suivant l'origine de la graisse et sa teneur en suint ; on la détermine par un essai préalable. En règle générale elle ne dépasse pas 2 <sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

La solution de benzine, de couleur jaune clair, décantée du précipité obtenu par l'acide phosphorique, peut être évaporée aussitôt ; elle laisse alors comme résidu une matière grasse de couleur jaune clair.

Cette graisse contient naturellement des acides gras libres. Si l'on veut obtenir de la graisse de laine neutre, on procède différemment ; au lieu d'évaporer directement après filtration la solution de benzine qui surnage le précipité gélatineux et albuminoïde, on la mélange avec des alcalis hydratés, on chauffe le mélange et le soumet à une agitation énergique, puis on l'abandonne au repos. Au bout d'un certain temps on sépare la couche aqueuse contenant le savon formé de la couche de benzine surnageante qui contient la graisse neutre. Si l'on éprouvait de la difficulté à séparer les deux couches, on y ajouterait un peu d'alcool fort ou hydraté qui faciliterait la séparation. La benzine contenant la graisse neutre est évaporée soit directement, soit après déshydrata-

tion avec du chlorure de calcium, pour éliminer les dernières traces d'eau ou de savon dissous.

La séparation des matières gélatineuses et albuminoïdes s'effectue sans difficulté d'après le procédé que nous venons de décrire, lorsque la graisse de laine qu'on a dissoute dans la benzine n'a pas été auparavant mise en contact prolongé avec la chaleur. Mais si la graisse dissoute dans la benzine a déjà été chauffée une fois jusqu'à vaporisation du dissolvant, ou si l'on opère sur de la graisse de laine du commerce colorée en brun, qui a été préparée en soumettant le dépôt de lavage de la laine à la pression à chaud ou d'une manière analogue avec intervention de la chaleur, on ne réussit qu'imparfaitement à décolorer la graisse de laine par la précipitation de matières gélatineuses et albuminoïdes. Il faut donc employer de la graisse dans laquelle les matières gélatineuses et albuminoïdes n'ont pas été décomposées par la chaleur.

La précipitation des matières étrangères réussit le mieux par l'emploi d'acides très concentrés, tels que les acides ortho-pyro et métaphosphoriques, l'acide acétique glacial, etc.

L'emploi de l'alcool seul ne donne aucun précipité.

**Séparation des corps gras à point de fusion différent, contenus dans la graisse de laine** (Brev. all. n° 81.552, du 9 sept. 1893. Eckenberg et Lars Montén, à Stockholm).

— La graisse de laine ordinaire se compose d'un certain nombre de corps gras qui possèdent des propriétés différentes et qui sont caractérisés le plus sûrement par leurs points d'ébullition. Bien des procédés ont été proposés pour séparer les uns des autres les différents corps gras, par exemple, par distillation, par les dissolvants, par lavages et décantation; mais aucune des méthodes proposées ne se prête à une exploitation industrielle, parce qu'elles sont trop dispendieuses ou trop compliquées, sans d'ailleurs fournir les produits qu'on avait entrevus, ce qui prouve bien que les inventeurs n'en ont qu'une notion encore assez vague.

Le procédé qui fait l'objet du présent brevet permet d'effectuer industriellement, d'une manière très simple et peu coûteuse, la séparation des différentes graisses et d'obtenir de la sorte des produits (au nombre de trois) auxquels leurs propriétés assurent des emplois avantageux dans l'industrie. La matière première qui forme le point de départ de cette fabrication est la graisse de laine ordinaire, neutre. Il est d'ailleurs indifférent que cette graisse soit à l'état pur ou à l'état brut.

La graisse de laine neutre, d'après le présent brevet, est décomposée en différentes graisses neutres ; ce fractionnement est basé sur les points de fusion des différents composants de la graisse de laine neutre. Le procédé aboutit à des produits autres que ceux connus jusque-là et dont la production est basée sur les différences de solubilité et de densité, respectivement sur la distillation de la graisse de laine brute, et ont pour point de départ, non la graisse de laine, mais le suint brut.

Pour isoler les corps gras neutres contenus dans la graisse de laine neutre, celle-ci est fondue, refroidie et soumise à une série de pressions fractionnées à des températures appropriées, soit dans des presses ordinaires, soit dans des appareils centrifuges. On peut encore la soumettre au chauffage suffisamment prolongé à une certaine température pour la soumettre ensuite à la pression.

Pour assurer aux produits un écoulement rémunérateur autant que pour faciliter leur fractionnement, on extrait de la graisse de laine trois produits ayant des propriétés différentes, en faisant refroidir lentement la graisse fondue jusqu'à 35° C. dans des formes appropriées, de manière à obtenir des tourteaux peu épais, qui sont ensuite soumis à la pression à chaud à une température de 30 à 35° C. ou traités dans le centrifuge à cette même température.

La partie de la graisse qui reste liquide à cette tempéra-

ture s'écoule. Si l'on répète la même opération à 40-45° C., on obtient une autre fraction de la graisse.

Les produits ainsi obtenus sont les suivants :

1° La cholaïne, corps gras fondant à une température de 25 à 29° C. ;

2° La cholepalmine, corps gras fondant à 37-38° C. ;

3° La cholecerine, qui constitue le résidu de la pression après qu'on en a retiré la cholepalmine par pression ; elle constitue une graisse analogue à la cire, de couleur jaune clair, verdâtre ou blanche, dont le point de fusion est compris entre 49 et 55° C.

La graisse de laine ordinaire contient toujours les trois corps que nous venons de désigner et, en outre, de la cholestérine dont la majeure partie est retenue par la cholecerine dans le procédé ci-dessus.

La cholecerine a la consistance de la cire et peut être employée comme succédané de celle-ci ; la cholepalmine fournit par saponification des acides gras et peut-être employée dans la stéarinerie et la savonnerie ; enfin, la cholaïne forme une excellente graisse consistante pour machines. Tous les trois produits trouvent donc des applications industrielles bien déterminées.

Le fractionnement de la graisse de laine en ces trois produits peut être facilité par la décomposition de celle-ci au moyen d'un dissolvant ou d'un mélange de dissolvants. L'emploi du dissolvant ne vise pas à une dissolution fractionnée, il a uniquement pour but de faciliter la séparation, aux différentes températures de fusion, les corps cristallisables contenus dans la graisse de laine. Les dissolvants ne sont donc employés qu'en faible quantité et leur action n'est pas maintenue jusqu'à complète dissolution de la graisse de laine. La suite du traitement est celle décrite ci-dessus : fonte, refroidissement et pression fractionnée.

Comme dissolvants on peut employer, dans ce cas, soit

des hydrocarbures volatils, soit des dissolvants non volatils, tels que des huiles grasses et des acides gras.

Quand on emploie des huiles grasses, on mélange le dissolvant avec la cholaïne extraite par pression des corps gras fondant à une température plus élevée, et on le sépare soit par saponification avec un alcali et dissolution dans l'eau, ou bien on l'emploie avec la cholaïne.

Une addition d'acides gras, par exemple d'acides stéarique et palmitique, facilite la cristallisation des corps gras à point de fusion plus élevé, de sorte que la cholaïne peut en être extraite facilement par pression.

Les acides gras doivent être éliminés également par saponification des corps gras à point de fusion plus élevé, à moins qu'on ne préfère employer tels quels les mélanges de corps gras à point de fusion élevé et d'acides gras comme matière première en stéarinerie.

Le procédé que nous venons de décrire permet de fractionner la graisse de laine de telle manière qu'elle ne laisse pas de résidu de faible valeur, et qu'elle fournisse des produits industriels nettement caractérisés, inconnus auparavant.

De cette manière on peut donc utiliser complètement la graisse de laine, tandis qu'avec les procédés préconisés jusque-là, cette graisse était incomplètement fractionnée et on obtenait comme unique résultat un corps gras fondant à une température peu élevée, qui ne représentait qu'une fraction de la matière mise en œuvre, et laissait comme résidu un déchet important qu'on ne savait utiliser.

**Emploi de la graisse de laine pour la fabrication d'acides gras, de savons et de lanoglycérine** (Brev. all. 99.502 du 29 juillet 1896. C. Schmidt, à Buckau — Magdebourg). — I. — La graisse brute extraite de la laine est (A) saponifiée par ébullition sous pression avec de l'ammoniaque alcoolique. En faisant ensuite cristalliser la solution alcoolique on sépare la masse en deux parties : l'une contient les acides gras presque purs qui restent en solution, l'autre

constitue un mélange d'acides gras et d'alcools (lanoglycérine) et se précipite.

(B) De ce dernier mélange on extrait par cristallisation dans l'acétone ou dans d'autres dissolvants analogues des combinaisons qui se composent principalement d'acides gras et fondent entre 60 et 75° C.

(C) De la solution obtenue en (B) on précipite une nouvelle portion d'acides gras sous forme de savons en la traitant par des lessives alcalines ou alcalino-terreuses concentrées.

(D) La lanoglycérine impure obtenue de la solution résultant de la filtration des savons par élimination du dissolvant est mise en ébullition avec une lessive alcoolique, et après qu'on en a chassé l'alcool, on la fait dissoudre : a) dans de l'alcool, de la benzine ou dans un autre dissolvant on en élimine ensuite les savons résiduels par lavage avec une lessive alcaline, une solution de chlorure de calcium et d'eau, on élimine de nouveau le dissolvant par distillation et on transforme la lanoglycérine en émulsion aqueuse en la triturant avec de l'eau ; b) en l'émulsionnant à plusieurs reprises avec de l'alcool très dilué et de l'eau, on la débarrasse des savons et on la transforme en lanoglycérine hydratée.

II. — La graisse de laine saponifiée est (A) séparée par cristallisation dans l'ammoniaque alcoolique en deux parties dont l'une contient principalement les acides gras qui restent en solution ; tandis que l'autre, qui se précipite, se compose d'un mélange d'acides gras et de lanoglycérine.

(B) Ce dernier mélange est remis en travail de la manière décrite en (B) à (D) ; on peut aussi omettre la cristallisation dans l'ammoniaque alcoolique et modifier la marche des opérations en faisant d'abord dissoudre dans l'acétone la graisse de laine saponifiée et extrayant ensuite d'après I (B) les combinaisons à point de fusion élevé ; reprendre celles-ci d'après I (C) et (D), ou les faire dissoudre dans l'acétone,

précipiter les savons de cette solution d'après I (C) et extraire de la solution d'acétone obtenue par filtration la lanoglycérine pure d'après I (D).

III. — La graisse de laine distillée est séparée en une partie solide et en une partie huileuse, d'après un procédé approprié : 1° De la partie solide obtenue on extrait d'après I (B) les combinaisons fondant à 60-75° C. par cristallisation dans l'acétone ou dans d'autres dissolvants. — 2° On fait dissoudre la partie huileuse de la solution obtenue en 1°, on précipite d'après I (C), sous forme de savons, la majeure partie des acides gras qui y sont contenus. — 3° La solution résultant de la filtration des savons est reprise pour l'extraction de la lanoglycérine pure d'après I (D).

**Traitement de la graisse de laine.** (Brev. angl. n° 29.612, du 14 déc. 1897. J. Hopkinson, T. Cowling et F. Hingworth, à Bradford, Angleterre). — Ce brevet se rapporte au traitement de la graisse brune qu'on obtient de la laine soit par lavages, soit par les dissolvants, ou qu'on extrait des eaux savonneuses par l'acidification, ou des graisses qu'on en a extraites par distillation.

1° La graisse est d'abord saponifiée partiellement par l'ébullition avec une quantité déterminée de soude caustique ou de potasse. On y ajoute ensuite une quantité suffisante de sel de cuisine ou toute autre solution sodique pour séparer la matière insaponifiable qui vient se rassembler à la surface et constitue la lanoline anhydre. La couche sous-jacente de savon et d'alcools gras est traitée soit par l'alcool méthylique ou éthylique, soit par l'alcool dénaturé, ensuite avec du benzol ou tout autre dissolvant qui élimine les alcools gras; ceux-ci sont employés pour le graissage. Le savon résiduel est mis en œuvre de la manière habituelle.

2° Un autre procédé un peu différent consiste à saponifier complètement la matière grasse sous pression par un excès d'alcali caustique et d'alcool ordinaire ou dénaturé, ensuite à y ajouter du benzol pour en extraire les alcools



gras, c'est-à-dire la cholestérine et l'isocholestérine. Après un repos suffisant, les matières se séparent en deux couches qu'on distille séparément pour en éliminer le dissolvant. La couche supérieure de benzol fournit un mélange d'alcools gras, excessivement visqueux qu'on emploie pour le graissage des machines.

La couche inférieure fournit un savon qu'on emploie pour les usages domestiques ou industriels.

3° La matière grasse condensée dans la distillation est saponifiée par un léger excès d'alcali caustique, puis mélangée avec de l'alcool ordinaire ou dénaturé pour séparer les hydrocarbures. On la traite ensuite avec du benzol ou une autre matière analogue pour en séparer une nouvelle quantité d'hydrocarbures. On distille la masse pour chasser le dissolvant et on traite de la manière habituelle le savon résiduel obtenu. On peut encore le traiter par un acide, et on obtient alors un mélange d'acides stéarique et oléique qu'on fait cristalliser et dont on extrait l'acide oléique par pression. L'acide stéarique est employé en stéarinerie ; l'acide oléique peut servir pour le graissage de la laine et la fabrication du savon.

**Extraction de la potasse et de la matière grasse** (Brev. angl. 15.131, du 9 juillet 1898. J. Smith et Sons et W. Leach, à Bradford). — Pour extraire la potasse et la matière grasse des eaux de lavage de la laine et des autres fibres, on concentre les liquides jusqu'au degré voulu pour pouvoir en extraire la matière grasse et la solution de potasse au moyen de l'appareil centrifuge.

On épure la matière grasse obtenue et on en extrait la lanoline. On concentre et calcine la solution de potasse ; l'eau évaporée pendant la concentration est condensée et peut servir pour d'autres usages.

Ce procédé est remarquable par sa simplicité.

**Extraction de la graisse de laine brute** (Brev. all. 99.953, du 18 août 1897. E. Vial, Bruxelles). — Le précipité

obtenu des eaux de lavage par l'addition d'un acide, est mélangé et chauffé avec une certaine quantité de graisse de laine ou d'autre graisse ; ce mélange facilite l'élimination de l'eau et la séparation des impuretés des matières grasses.

**Distillation sèche de la graisse de laine** (Brev.all.91.082 du 30 janv. 1896. J. Mayer, Nuremberg). — Pour éviter que la graisse de laine ne se décompose dans l'appareil pendant la distillation sèche, on ajoute à la matière des huiles minérales à point d'ébullition élevé.

## CHAPITRE VII

### LES DÉGRAS

---

#### OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Parmi les nombreuses substances qui possèdent la propriété de transformer les peaux en cuirs, il faut ranger également les huiles de poisson. Si l'on traite une peau convenablement préparée avec de l'huile de poisson, celle-ci subit une transformation, non encore expliquée, par laquelle la peau se transforme en cuir, c'est-à-dire en un produit qui résiste à la putréfaction et conserve toute sa souplesse même après le séchage. Le cuir ainsi obtenu est le cuir chamoisé. Ce cuir possède sur celui préparé en tannerie l'avantage de pouvoir être lavé et séché ensuite sans rien perdre de sa souplesse.

Pour préparer le cuir chamoisé, on emploie principalement les peaux de buffle, de cerf, de chamois, de chèvre, de mouton, plus rarement celles de veau. Le cuir chamoisé est employé pour la fabrication des fouets, des bandages, des gants, des vêtements, des tabliers, des peaux pour l'entretien des meubles, etc.

A cet effet, les peaux subissent une préparation analogue à celle qui précède le tannage. On les place d'abord pendant 2-4 jours dans l'eau pure en ayant soin de la remplacer de

temps en temps par de l'eau fraîche. Cette opération de la trempe a pour but de ramollir convenablement les peaux, d'éliminer les restes de sang, et de sel dans le cas où les peaux ont été salées en vue de leur conservation.

La trempe étant terminée, les peaux sont plongées pendant plusieurs jours dans un lait de chaux dilué : les poils, c'est-à-dire la partie superficielle des peaux est alors tellement ramollie que l'opération subséquente du dépilage devient très facile ; d'ailleurs, le mode de procéder est le même que celui usité en tannerie, avec cette différence que si dans la tannerie on s'efforce de conserver intégralement aux peaux la fleur du cuir, on l'enlève en vue du chamoisage, soit avec les poils, soit après le dépilage, parce qu'elle nuit à la pénétration du corps gras ; ce n'est que pour les peaux très minces, telles que les peaux de mouton, de chevreau, qu'on épargne la fleur pour que le cuir ne devienne pas trop mince.

Après la dépilation et l'enlèvement de la fleur, on plonge de nouveau les peaux dans un bain un ou deux jours afin de les ramollir complètement, puis on enlève les parties charnues au grattoir. Ensuite, les peaux sont passées dans un bain de son en fermentation et y séjournent pendant un ou deux jours suivant leur épaisseur et suivant la température ; en les retirant de ce bain on les tord pour en extraire l'eau, puis on leur fait subir les opérations du chamoisage proprement dit.

A cet effet, on peut employer aussi bien l'huile de phoque, de baleine, de dauphin que celle de hareng. D'après les recherches d'Eitner (*Der Gerber*, 1893, 243 et 256), l'huile de dorsch serait la seule parfaite pour le chamoisage, tandis que celles de phoque et de baleine n'auraient à ce point de vue qu'une valeur inférieure, et que celle de requin serait absolument impropre à cet usage.

Les opérations du chamoisage sont très simples et peuvent être exécutées en un temps relativement court. Elles

consistent à enduire d'huile de poisson les peaux préparées, à l'y faire pénétrer par le foulage au moyen d'appareils spéciaux. Après avoir été soumises à ce travail mécanique pendant quelque temps, les peaux sont exposées à l'air, puis traitées alternativement avec le corps gras dans l'appareil à fouler jusqu'à ce qu'elles soient à peu près saturées de matière grasse. On les fait ensuite fermenter. Cette fermentation a pour but de continuer la transformation chimique de l'huile déjà commencée par l'exposition à l'air. Dans ce but, les peaux sont mises en tas ; elles s'échauffent alors considérablement et doivent être retournées de temps en temps.

Les peaux ayant été suffisamment huilées, on les jette dans une chaudière d'eau chaude, puis on les tord pour faire sortir la plus grande quantité de corps gras ; on termine, pour extraire ce qui peut rester d'eau et d'huile, à la presse hydraulique. Le liquide qui s'écoule pendant ces deux opérations constitue ce qu'on appelle en chamoiserie le *moellon* ; en le faisant chauffer dans des chaudrons en cuivre étamé, on le sépare par décantation de la plus grande quantité d'eau qu'il renferme. On met les peaux, au sortir de la presse, dans une lessive chaude de carbonate de potasse à 2° B. on les y laisse pendant une heure à une température de 35° C. et on les tord. On décompose le savon formé avec la potasse et l'huile par une solution étendue d'acide sulfurique suffisante pour neutraliser l'alcali. On décante l'huile qui est à la surface et, pour séparer la plus grande quantité d'eau, on la fait recuire dans une chaudière au moyen de la vapeur surchauffée. Le corps gras ainsi obtenu est appelé *dégras*. Les peaux rendent 50 % de leur graisse.

Le moellon s'émulsionne facilement dans l'eau ; cela provient de la présence des matières résinoïdes formées pendant les diverses opérations du chamoisage. L'huile que l'on retire du moellon a une densité beaucoup plus élevée que celle de l'huile de foie de morue, qui varie entre 0,923

et 0,930, tandis que l'huile oxydée a une densité de 0,950.

Le moellon a la composition suivante :

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| Eau . . . . .                    | 12 |
| Huile de foie de morue . . . . . | 75 |
| Matières organiques . . . . .    | 35 |
| Matières résinoïdes . . . . .    | 8  |

Le dégras-moellon employé par les tanneurs et vendu par les chamoiseurs est un mélange de matières grasses animales (suif) avec le moellon et le dégras provenant du lavage des peaux ; on ajoute aussi une certaine quantité d'huile de poisson.

Un bon dégras-moellon doit présenter à l'analyse la composition suivante :

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| Matière grasse . . . . .      | 70   |
| Acides gras . . . . .         | 12   |
| Matières organiques . . . . . | 1    |
| Matières résinoïdes . . . . . | 5    |
| Eau . . . . .                 | 12   |
| Cendres . . . . .             | 0,25 |

Le vrai dégras-moellon est vendu par les chamoiseurs à un prix assez élevé, ce qui a donné l'idée aux chimistes de chercher à fabriquer artificiellement le dégras-moellon, et à lui donner, par des produits chimiques et un travail mécanique, ses qualités émulsives.

#### FABRICATION DU DÉGRAS

Les principaux procédés employés pour cette fabrication sont les suivants <sup>(1)</sup> :

**1° Procédé Livache.** — Ce procédé consiste à agiter l'huile avec un mélange de plomb divisé, obtenu par précipitation au moyen de lames de zinc, d'une solution d'azotate ou

(1) BARON. — *Revue Chim. Indust.*, 1897, 225.

d'acétate de plomb et de nitrate de manganèse, sel soluble en partie dans les huiles, puis à agiter l'huile après décantation, avec l'oxyde de plomb, de manière à décomposer l'excès de nitrate de manganèse dont la déliquescence serait un inconvénient.

Dans ces conditions, avec de l'huile de morue ou de baleine, on obtient une huile épaisse, visqueuse, qui a augmenté de 8 % de son poids et qui s'émulsionne parfaitement avec l'eau.

On peut ajouter, pour augmenter un peu la consistance, de 10 à 15 % de suif.

**2° Procédé allemand.** — En Allemagne, on emploie actuellement un procédé qui consiste à chauffer l'huile, à 80°, puis à incorporer 3° d'acide azotique à 36° : on laisse la réaction se prolonger jusqu'à son achèvement, et on neutralise l'excès d'acide par un peu d'ammoniaque.

Pour mémoire, mentionnons un procédé, pour fabriquer le moellon artificiel, au moyen des huiles de foie de morue et de baleine, qui a fait beaucoup parler de lui dans le monde de la corroirie et de la tannerie ; mais ce procédé a dû être abandonné comme ne donnant pas les résultats attendus : on se sert d'un appareil appelé four à oxyder, qui consiste en une tour en tôle de 5 mètres de haut sur 0,50 de diamètre.

Le haut de cette tour est terminée par un réservoir contenant l'huile qui s'écoule sur une plateforme percée de nombreux trous de petit diamètre ; dans chacun de ces trous passe un fil de coton tressé, terminé par un nœud faisant office de bouchon sur chacun des trous. Chacun de ces fils a 4<sup>m</sup>,5 de long et est maintenu pendu perpendiculairement dans la tour ; 200 fils sont ainsi placés.

L'huile arrivant sur la plate-forme coule par capillarité, lentement, le long des fils où elle est reçue sur une seconde plate-forme, d'où elle coule dans un réservoir. Un courant d'air à 50° circule par une cheminée traversant la plate-

forme supérieure. L'huile doit passer trois fois pour être oxydée convenablement.

**3° Autre procédé.** — Ce procédé repose surtout dans l'action et la forme de l'appareil ainsi que dans les proportions et l'application des agents chimiques.

On se sert d'un appareil d'une capacité de 6.000 kilogrammes environ ; cet appareil d'une forme cylindro-conique est en tôle d'acier étamée ; le cylindre mesure 2 mètres de haut sur 2 mètres de diamètre, et le cône un mètre de profondeur ; la hauteur totale prise du bas du cône en haut du cylindre est donc de 3 mètres. Muni d'un barboteur d'air et de vapeur, ainsi que d'un serpentín de chauffe, l'appareil possède en outre 3 robinets, un au bas du cylindre, un au milieu du cône, et le dernier tout à fait au bas, servant de robinet d'extraction.

Cet appareil est d'abord chargé de 1.000 kilogrammes de « graisse neutre de suint extraite par la benzine des laines » et de 5.000 kilogrammes d'huile de foie de morue ou de baleine ; on fait agir le barboteur de vapeur pendant 3 heures, en ayant soin de faire circuler en même temps un courant de vapeur dans le serpentín de chauffe, pour éviter la condensation de la vapeur dans l'huile.

Au bout de ce laps de temps, on arrête le chauffage et le barbotage, on laisse reposer 3 heures, et l'on décante l'eau.

On traite ensuite le mélange chauffé à la température de 40 degrés par 150 kilogrammes d'eau oxygénée et 450 kilogrammes d'eau et on agite pendant 5 heures au moyen d'un compresseur d'air à la pression constante de deux atmosphères.

Ce procédé fournit un très bon dégras-moellon suffisamment consistant, d'une belle couleur jaune, s'émulsionnant facilement avec l'eau et s'incorporant très bien dans la peau.

Pour la fabrication des dégras, on doit bien veiller à la



parfaite neutralité des graisses de suint vendues sous le nom de « suintine ».

La plupart des suintines vendues aux chamoiseurs, ou aux fabricants de dégras, proviennent de l'épuration des eaux de lavage des laines.

On décompose les eaux savonneuses par l'acide sulfurique étendu, et les graisses recueillies à la surface sont lavées et livrées ainsi dans le commerce.

Mais il arrive souvent que ces graisses sont insuffisamment lavées, et contiennent encore des traces d'acide sulfurique ; comme pour mélanger la graisse de suint au dégras, les chamoiseurs font fondre cette graisse dans des chaudières en fer, il se forme du sulfate de fer, qui reste en dissolution dans l'eau contenue dans le dégras.

Le dégras ainsi fabriqué tache les peaux en noir, par la présence du sulfate de fer et du tanin de la peau, qui forme de l'encre.

#### PRÉPARATION DU DÉGRAS AVEC L'HUILE DE POISSON

On prépare une solution de potasse à 10-20 %, on la chauffe jusqu'à l'ébullition dans une chaudière, et on fait arriver l'huile en un léger filet dans le liquide bouillant, en faisant en sorte d'agiter continuellement soit à la main, soit par un agitateur mécanique. La quantité d'huile employée doit être déterminée dans chaque cas suivant sa qualité ; pour certaines huiles, la proportion de corps gras peut aller jusqu'à 50 % du poids de la solution de potasse, tandis que pour d'autres on n'en peut employer qu'une quantité beaucoup moindre. La proportion voulue d'huile étant ajoutée, on continue encore à agiter le mélange pendant un certain temps en maintenant le chauffage ; l'opération est terminée lorsque le liquide laiteux et en apparence homogène dont on prélève un échantillon

de temps en temps, ne se sépare plus en deux couches après un repos prolongé, mais s'épaissit seulement en se refroidissant. On laisse alors refroidir la masse, tout en l'agitant sans discontinuer, jusqu'à ce qu'elle commence à s'épaissir ; on la verse ensuite dans les récipients même d'expédition.

L'opération ainsi conduite fournit le plus souvent un excellent produit, répondant à toutes les exigences. Mais, il n'en est pas toujours ainsi, car pour certaines huiles on peut prolonger le chauffage et l'agitation pendant des heures entières, le produit se sépare invariablement en deux couches au repos ; d'où il faut conclure que certaines huiles de poisson ne possèdent pas la propriété de former une émulsion avec la solution de potasse. De là ressort la nécessité de soumettre chaque fois l'huile à un essai d'émulsion préalable dans un vase à expériences.

Les huiles de poisson qui, à proprement parler, refusent de s'émulsionner avec une solution de potasse, peuvent cependant être employées avec succès pour la fabrication du dégras. A cet effet, on commence par faire bouillir une solution de soude caustique très faible, on y fait arriver de l'huile jusqu'à ce que le mélange devienne laiteux ; on ajoute alors une solution de potasse très concentrée en agitant sans discontinuer jusqu'à ce qu'on ne distingue plus d'huile dans le liquide. On conduit l'opération comme suit :

Dans une chaudière de dimensions convenables on fait dissoudre de la soude caustique solide à raison de 1 kilogramme par 100 litres d'eau. Au-dessus de la chaudière on installe deux récipients munis de robinets, l'un contenant l'huile, l'autre la solution concentrée de potasse. On prépare cette dernière en dissolvant la potasse dans son poids d'eau et abandonnant le mélange à lui-même pendant 24 heures et l'agitant de temps en temps ; au bout de ce laps de temps on décante le liquide de la portion non dissoute et on le verse dans le récipient susmentionné.

La lessive de soude est d'abord chauffée à l'ébullition, à

ce moment on ouvre le robinet du réservoir d'huile juste assez pour la laisser couler en un mince filet dans la chaudière et on agite énergiquement. Lorsque toute l'huile est introduite, on attend que le mélange ait pris une apparence laiteuse; à ce moment on y ajoute la solution de potasse concentrée en un mince filet et on agite sans interruption jusqu'à ce qu'un échantillon indique que le résultat cherché est atteint.

Si l'on veut obtenir un dégras de consistance épaisse, onctueuse, il convient d'augmenter un peu la dose de soude caustique au début, et on lui donne une concentration de 1,5 à 2 % au lieu de 1 %, après avoir déterminé soigneusement par un essai direct la quantité exacte à employer, car si l'on dépassait la quantité de soude strictement nécessaire on s'exposerait à obtenir un produit qui, après refroidissement, se solidifierait. Le dégras doit avoir une consistance onctueuse, facile à étendre sur le cuir qui, dès lors, l'absorbe aisément.

#### PRÉPARATION DU DÉGRAS DU COMMERCE

La liqueur blanche résultant du chamoisage, ou l'huile obtenue par le traitement des peaux, connue sous les noms de dégras pur, moellon, n'est employée qu'en partie dans la fabrication du dégras du commerce. Quand le dégras résultant du chamoisage fut devenu insuffisant pour satisfaire les demandes, des fabriques surgirent qui se mirent à traiter les peaux dans l'unique but de produire du moellon, les trempant dans l'huile et les lavant ensuite avec de la potasse et renouvelant ces opérations sur les mêmes peaux jusqu'à usure. Ce produit constitue un élément du dégras commercial.

Pour préparer ce dernier, il faut une chaudière en cuivre, une grande cuve en bois, un agitateur et un filtre. Les

matières premières employées sont le moellon, l'huile de poisson, la graisse de laine, du marbre du commerce ou de la chaux nouvellement brûlée, que l'on convertit en hydrate avec de la soude caustique à 30° B. 100 kilogrammes de chaux blanche exigent 50 kilogrammes de lessive de soude.

On commence par verser dans la chaudière 80 kilogrammes d'huile de poisson et 2 kilogrammes de marbre ou de chaux, on chauffe et fait bouillir pendant une heure en agitant sans interruption afin que l'huile se combine avec le marbre et que celui-ci ne se dépose pas au fond où il se carboniserait et communiquerait à l'huile une couleur noire qui la rendrait impropre à l'usage auquel elle est destinée. La masse écume fortement ; lorsqu'elle est redevenue claire à la surface, on passe le liquide sur un tamis de soie posé au-dessus de la cuve et on le refroidit à 45°. Pendant ce temps, on a fait chauffer à 30° dans la chaudière de l'eau de pluie ou de rivière à laquelle on a ajouté le résidu resté sur le tamis, et quand l'huile est descendue à 45° dans la cuve, on y verse l'eau par petites portions à travers le tamis, et on agite sans interruption. Lorsque toute l'eau est incorporée à la masse, on continue à agiter jusqu'à ce que la masse soit complètement refroidie ; on l'abandonne alors au repos. Le produit ainsi obtenu a le même degré de consistance à froid que le beurre frais.

Le lendemain on incorpore à cette masse 200 kilogrammes de moellon, sans chauffer, ensuite 100 kilogrammes de graisse de laine, 50 kilogrammes d'huile de poisson, 10 kilogrammes de suif et 10 kilogrammes d'huile de palme préalablement chauffés à 40° dans la chaudière et mélangés intimement au moyen de l'agitateur. On mélange le tout jusqu'à complet refroidissement et, au bout de 12 heures, on met en fûts pour l'expédition. La masse possède alors la consistance onctueuse du beurre frais. Si l'eau a été employée trop chaude, ou si l'on a dépassé les températures prescrites, le dégras restera fluide, séparera

de l'eau au repos et ne tardera pas à se couvrir de moisissure.

\*  
\* \*

On chauffe 40 kilogrammes d'huile de poisson blonde (du Groënland), puis on y mélange en agitant.

|                                     |                |
|-------------------------------------|----------------|
| Chaux caustique de marbre . . . . . | 0kg,500        |
| Eau . . . . .                       | 15 kilogrammes |
| Dé gras naturel . . . . .           | 100 »          |
| Huile de poisson blonde . . . . .   | 10 »           |
| Huile de palme de Lagos . . . . .   | 15 »           |
| Graisse de laine épurée . . . . .   | 40 »           |
| Eau . . . . .                       | 30 »           |

Ce dégras contient alors : huile blonde de poisson 20 %, moellon (dégras) 40 %, huile de palme 6 %, graisse de laine 16 %, eau 18 %. Il est excellent pour enduire le cuir qu'il empêche de se dessécher et assure sa conservation pour longtemps.

**Autre procédé.** — On se sert d'une chaudière à feu nu ou, si l'on dispose d'une chaudière à vapeur, on emploie une cuve en bois munie d'un dispositif pour le chauffage par la vapeur. Dans l'un et l'autre cas, on munit le récipient d'un agitateur actionné par poulie et courroie, et construit de façon à maintenir la matière en mouvement continu. Lorsqu'on chauffe à feu nu, on dispose le foyer de telle sorte que les flammes ne viennent pas en contact direct avec la chaudière, mais on entoure celle-ci d'une double enveloppe qu'on remplit d'eau.

La chaudière, installée dans un fourneau en briques, est surmontée d'un rebord en bois qui joint hermétiquement, elle est munie d'un agitateur et d'un couvercle en bois fermant bien. De cette façon, la température dans la chaudière ne peut pas dépasser le point d'ébullition, et les produits qu'elle contient ne peuvent être brûlés.

On verse dans la chaudière une solution préparée un jour

d'avance avec 5 kilogrammes de potasse et 10 litres d'eau froide, et laissée au repos pour déposer dans un récipient approprié. On ajoute dans la chaudière 90 litres d'eau, on chauffe ce mélange jusqu'à ébullition et, ce point atteint, on fait arriver en mince filet dans le liquide quelques kilogrammes d'huile de poisson en agitant sans interruption. On continue à chauffer et agiter la masse jusqu'à ce qu'un échantillon, qu'on laisse refroidir, indique qu'elle est arrivée à la consistance voulue.

On peut encore modifier l'opération en préparant une émulsion d'huile de poisson avec une lessive concentrée de potasse dans la chaudière et ajoutant ensuite de l'eau jusqu'à obtention de la consistance désirée.

#### DÉGRAS D'OLÉINE

L'oléine obtenue comme sous-produit en stéarinerie peut être utilisée avantageusement pour la préparation d'un bon dégras; celui-ci cependant est inférieur, par ses propriétés, à celui préparé avec l'huile de poisson.

Le mode de préparation est le même dans les deux cas, l'opération commençant par l'introduction de l'oléine dans la lessive de soude caustique bouillante. La formation du liquide laiteux est généralement plus rapide qu'avec les huiles de poisson; ensuite on ajoute la potasse caustique et on agite jusqu'à ce que le produit soit achevé.

Si celui-ci, à en juger par un échantillon refroidi, paraît être trop liquide, on ajoute une quantité correspondante de savon d'oléine à la masse encore chaude dans la chaudière. Pour faire dissoudre rapidement ce savon sans formation de résidu, on le coupe en copeaux et on continue à agiter jusqu'à disparition complète de portions des fragments, ce dont on s'assure en prélevant un échantillon, que la masse soit parfaitement homogène.

Beaucoup de praticiens s'imaginent que le dégras de couleur brune a une efficacité plus grande que celui de couleur pâle ; mais cette supposition ne repose sur rien, la coloration brune étant due uniquement à l'emploi de matières premières colorées.

Il est du reste facile de satisfaire la demande de dégras coloré ; il suffit d'ajouter à la masse encore chaude un colorant approprié ; un extrait de tanin fortement concentré est ce qu'il y a de plus convenable. On le verse dans la masse chaude en un mince filet, et on agite jusqu'à ce que celle-ci ait pris une teinte uniforme. Mais il faut veiller à ce que le dégras conserve sa consistance onctueuse. Versé rapidement sur une assiette en verre qu'on élève au-dessus de la vue, le dégras bien préparé laisse passer la lumière uniformément sans montrer de taches noires dans la masse.

#### DÉGRAS DE DÉCHETS DE GRAISSE

Toute matière grasse qui, en raison de sa teneur en impuretés, est impropre aux usages ordinaires peut être transformée en dégras par un traitement convenable. Ainsi, par exemple, on peut préparer un excellent dégras avec la graisse noire, nauséabonde, extraite par ébullition des os qui se trouvent déjà dans un état avancé de putréfaction.

A cet effet, la matière grasse est chauffée dans une chaudière pendant une demi-heure à une température de 120-130° ; on a soin d'agiter continuellement ; ensuite on y ajoute 4 à 5 % d'une lessive de soude à 0, 5 %, suivie de la lessive de potasse comme dans la fabrication du dégras avec les huiles de poisson. De cette manière on obtient généralement, même sans l'intervention du savon comme épaississant, un dégras de couleur brune qui remplit toutes les conditions requises.

## DÉGRAS NOIR

On le prépare en mélangeant au dégras chaud, coloré avec du tan ou de l'extrait de tanin, un peu de sulfate ferreux (vitriol vert) dissous dans une petite quantité d'eau. La masse se colore en noir intense. Un tel dégras constitue un excellent émollient pour le cuir noir.

DÉGRAS ARTIFICIEL <sup>(1)</sup>

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, un bon dégras doit toujours contenir une certaine proportion de moellon auquel on ajoute, pour lui donner du corps, de l'huile de poisson, de l'oléine, de la graisse de colle, de la graisse d'os, de l'huile de graisse de coton de la graisse de poisson, de l'huile de palme, etc.

Au point de vue du fabricant de dégras, le suint convient le mieux, non seulement parce qu'il est très bon marché, mais aussi parce qu'il s'émulsionne rapidement. D'un autre côté, l'addition de résine, d'huile de résine ou d'huile minérale doit être considérée comme une sophistication, car ces substances n'ont pas la moindre valeur pour le cuir.

Il y a peu de dégras composés qui ne contiennent une certaine proportion de moellon. Voici quelques formules :

|                               |                |
|-------------------------------|----------------|
| Moellon premier jus . . . . . | 20 kilogrammes |
| Suint. . . . .                | 5 »            |
| Huile de baleine. . . . .     | 25 »           |

On fait fondre ensemble les graisses dans une chaudière en chauffant jusqu'à une température d'environ 80° C., en

(1) D'après *Leather Man.*, d'après *H. a. C.*, 1904, n° 30, p. 467. *Rev. de Chimie Industrielle*, 1904.



ayant soin d'agiter la masse jusqu'à complet refroidissement.

### *Autre recette*

|                            |                |
|----------------------------|----------------|
| Huile de baleine . . . . . | 20 kilogrammes |
| Chaux éteinte . . . . .    | 500 grammes    |
| Moellon . . . . .          | 50 kilogrammes |
| Suint brut . . . . .       | 20 »           |
| Huile de palme. . . . .    | 50 »           |
| Eau . . . . .              | 20 litres      |

On chauffe l'huile de baleine jusqu'à environ 80° C. et on y ajoute la chaux délayée dans un peu d'eau ; on agite pour bien mélanger ; on ajoute ensuite le moellon, le suint, l'huile de palme et l'eau et on agite la masse jusqu'à complet refroidissement.

### *Dé gras de mégisserie*

|                            |                 |
|----------------------------|-----------------|
| Eau . . . . .              | 50 litres       |
| Dé gras. . . . .           | 50 kilogrammes  |
| Ammoniaque . . . . .       | 500 grammes     |
| Huile de poisson . . . . . | 125 kilogrammes |
| Suif. . . . .              | 20 »            |

On introduit dans la chaudière l'huile de poisson et le suif, on chauffe pour faire fondre la masse, puis on ajoute l'eau et l'ammoniaque et enfin le dégras. On chauffe pendant 2 heures de manière à porter la matière à une température de 80° C. et on agite jusqu'à complet refroidissement.

### *Autre formule*

|                            |                |
|----------------------------|----------------|
| Dé gras. . . . .           | 50 kilogrammes |
| Huile de baleine . . . . . | 125 »          |
| Ammoniaque . . . . .       | 500 grammes    |
| Eau . . . . .              | 50 litres      |
| Suif. . . . .              | 25 kilogrammes |

On met dans la chaudière le dégras et l'huile de baleine et on chauffe pendant 2 heures de manière à maintenir dans

la masse une température d'environ 80° C. On filtre ensuite la masse encore chaude sur une toile grossière de chanvre, on y ajoute l'eau dans laquelle on a dissous l'ammoniaque, on agite pour bien mélanger, puis on fait fondre le suif dans le mélange, on agite jusqu'à complet refroidissement.

Si l'on emploie du suint, on peut supprimer l'ammoniaque. Le rôle de celui-ci consiste à favoriser l'émulsion de la matière grasse.

Les composés de dégras artificiel peuvent être divisés en deux classes qui sont : ceux contenant du suint comme base et ceux contenant de l'huile de baleine oxydée comme base. Une analyse de certains dégras de la première catégorie donne les proportions suivantes :

## I

|                                |                |
|--------------------------------|----------------|
| Suint brut. . . . .            | 20 kilogrammes |
| Huile de baleine . . . . .     | 40 »           |
| Huile minérale . . . . .       | 10 »           |
| Suif . . . . .                 | 5 »            |
| Huile de palme brute . . . . . | 5 »            |
| Eau . . . . .                  | 20 litres      |

## II

|                           |                |
|---------------------------|----------------|
| Suint brut. . . . .       | 30 kilogrammes |
| Huile de baleine. . . . . | 30 »           |
| Huile minérale . . . . .  | 15 »           |
| Suif de poisson . . . . . | 5 »            |
| Eau . . . . .             | 25 litres      |

## III

|                           |                |
|---------------------------|----------------|
| Suint brut. . . . .       | 40 kilogrammes |
| Huile de baleine. . . . . | 15 »           |
| Huile minérale . . . . .  | 20 »           |
| Eau . . . . .             | 25 litres      |

Voici maintenant quelques formules de dégras de la deuxième catégorie, c'est-à-dire dont l'huile de baleine oxydée est la base :

## I

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| Huile de baleine oxydée. . . . . | 65 kilogrammes |
| Suint brut. . . . .              | 10 »           |
| Suif de poisson . . . . .        | 5 »            |
| Eau . . . . .                    | 20 litres      |

## II

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| Huile de baleine oxydée. . . . . | 51 kilogrammes |
| Suint brut. . . . .              | 21 »           |
| Huile minérale . . . . .         | 2kg,500        |
| Suif . . . . .                   | 4kg,500        |
| Résine . . . . .                 | 1 kilogramme   |
| Eau . . . . .                    | 21 litres      |

## III

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| Huile de baleine oxydée. . . . . | 45 kilogrammes |
| Suint brut. . . . .              | 26 »           |
| Huile minérale . . . . .         | 4 »            |
| Suif . . . . .                   | 4 »            |
| Résine . . . . .                 | 1 »            |
| Eau . . . . .                    | 20 litres      |

## IV

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| Huile de baleine oxydée. . . . . | 32 kilogrammes |
| Suint brut. . . . .              | 36 »           |
| Huile minérale . . . . .         | 6 »            |
| Résine . . . . .                 | 2kg,500        |
| Suif . . . . .                   | 3 kilogrammes  |
| Eau . . . . .                    | 20l,500        |

## V

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| Huile de baleine oxydée. . . . . | 19 kilogrammes |
| Suint brut. . . . .              | 47 »           |
| Huile minérale . . . . .         | 9 »            |
| Suif . . . . .                   | 2 »            |
| Résine . . . . .                 | 3 »            |
| Eau . . . . .                    | 20 litres      |

On voit par ces recettes que la valeur de certains dégras artificiels est extrêmement faible. C'est pourquoi les tanneurs ont intérêt à faire contrôler par l'analyse chimique la qualité des produits qu'ils achètent.

## SUCCÉDANÉ DE L'HUILE DE FOIE POUR LE TRAITEMENT DU CUIR

On fabrique en Allemagne, sous le nom d'huile de foie de lion (Lœwenthran) un produit de couleur noire dont l'ingrédient principal est l'huile de résine. Mais, malgré le peu de valeur des matières premières employées, la fabrication de ce produit n'est pas exempte de certaines difficultés qui proviennent surtout des exigences des acheteurs. Pour être de bonne qualité (commerciale), l'huile de foie artificielle doit être noir intense, exempte de fluorescence, et avoir un reflet brun rougeâtre quand elle est en couche faible traversée par la lumière ; de plus, elle doit être parfaitement claire et avoir une consistance sirupeuse. Frottée entre les mains, elle ne doit pas être très onctueuse, sans être précisément gluante comme il arrive quand elle est mélangée d'huile de vulcain <sup>(1)</sup>.

L'huile de résine employée doit être très épaisse, peu odorante, et peu fluorescente. Plus elle est pâle et claire, meilleure elle est ; une huile trouble et, par conséquent, de couleur trop foncée, est moins appropriée.

Le second élément employé est l'*huile bleue* <sup>(2)</sup> qui doit également réunir certaines conditions. Il est difficile de faire disparaître ou de masquer l'odeur forte et la fluorescence qui caractérisent cette huile et qui viennent dès lors déprécier le produit final.

En troisièmeliieu, on emploie le plus souvent encore comme ingrédients de l'acide nitrique et de la mélasse de sucrerie.

(1) L'huile de vulcain (Vulcan oil) est un produit américain. C'est une huile de graissage obtenue par la distillation des résidus de pétrole. Ces résidus, à faible point d'ébullition, sont le naphte, la benzine, l'éther de pétrole, etc.

(2) Dans la distillation de la résine on obtient tout d'abord une eau acide (qu'on utilise pour la fabrication de l'acide acétique), ensuite de l'huile brute de résine et finalement de l'huile lourde qui est l'*huile bleue*.

On mélange 2 parties d'huile de résine avec une partie d'huile bleue (les proportions varient suivant le degré de viscosité demandé) ; on y ajoute ensuite de l'acide azotique de moyenne concentration, lequel a pour but de détruire la fluorescence du mélange, par suite sans doute de la formation de composés nitrés avec les hydrocarbures de l'huile de résine ; ensuite de désodoriser la matière et de lui donner une couleur plus foncée. Il suffit, en général, d'employer 1,5 à 2 % d'acide pour obtenir ces effets dans la mesure compatible avec la nature des produits. L'odeur de l'huile de résine ne disparaît pas complètement, mais cela n'a pas d'importance si le produit final possède les apparences de l'huile de foie.

L'addition de 2 à 4 % de mélasse a pour but d'améliorer à la fois la couleur et de masquer la mauvaise odeur. Pendant toute la durée de l'opération, qui se fait dans une chaudière ouverte, chauffée à feu nu, la matière est maintenue à une température de 60-80° C. Dès que le produit possède les apparences exigées, on l'abandonne à lui-même pendant 2-3 jours pour le laisser se clarifier. Une addition de 5 % d'huile de poisson ou d'huile de foie a pour effet de l'améliorer considérablement ; il fournit dès lors de bons résultats (1).

Pour préparer de l'huile artificielle claire on procède comme suit :

On mélange de l'huile de résine de bonne qualité, jaune pâle, exempte de fluorescence, pas trop odorante, avec 1/3 ou 1/2 (suivant le degré de viscosité voulu, etc.) d'huile russe dont on a détruit la fluorescence, d'une densité de 0,885, et on chauffe le mélange. Après refroidissement on ajoute 5-10 % d'huile de poisson en même temps qu'une trace d'une solution de triméthylamine (0,10 % au maximum) et on agite pour bien mélanger. Si le mélange se

(1) L. E. ANDÈS et Ch. SALTER. — *Animal Fats and oils*. Londres, 1898.

trouble par suite de la faible quantité d'eau introduite par la solution de triméthylamine, on abandonne la matière à elle-même pour qu'elle se clarifie. Le produit ainsi obtenu est semblable à l'huile de poisson pure dans toutes ses propriétés et, quoiqu'il possède une saveur amère, on peut l'employer avantageusement en mélange avec l'huile de poisson pure dans l'industrie du cuir <sup>(1)</sup>.

(1) *Op. cit.*

## CHAPITRE VIII

### ANALYSE DES DÉGRAS

Il est important d'analyser les matières grasses destinées à être employées dans l'industrie du cuir ; l'analyse seule permet de se rendre compte : 1° si elles valent les prix demandés et 2° si elles possèdent les propriétés requises, et à quel degré, pour atteindre le but auquel on les destine.

La première de ces questions peut être résolue à l'aide des nombreuses méthodes d'analyse qui ont fait leurs preuves. La seconde question est plus difficile à résoudre parce que les recherches sur l'action des corps gras dans la préparation des cuirs et la forme sous laquelle ils se trouvent dans les cuirs achevés n'ont été étudiés que depuis quelques années, et que les documents existants à l'époque ne permettaient pas au chimiste de se prononcer en pleine connaissance de cause sur l'action spécifique d'un corps gras déterminé.

L'analyse des dégras a fait l'objet de recherches et de travaux très importants exécutés au laboratoire de Tharand par le Dr Schröder. Désireux de créer une méthode simple qui fût à la portée du chimiste de fabrique, le Dr W. Schmitz-Dumont en a puisé les éléments dans les travaux de Schröder, et a ensuite publié son travail dans le *Dingler's polytechnisches Journal*. Comme le document fait autorité en la matière, nous ne saurions mieux faire que d'en donner

la traduction complète qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été publiée en France.

Bien que certains passages de ce travail soient de nature à faire double emploi avec la méthode générale d'analyse qui fait l'objet du chapitre suivant, nous avons cru devoir maintenir intégralement la méthode du D<sup>r</sup> Schmitz-Dumont.

Les éléments à déterminer dans les dégras sont : l'eau, les matières organiques insolubles dans l'éther de pétrole (et qui se composent de fibres animales et végétales, de colle, de matières albuminoïdes et autres impuretés) ; les matières insaponifiables, la cholestérine, les oxyacides gras ; l'acidité, l'indice d'iode et l'indice de saponification ; enfin les points de fusion de la matière grasse et de leurs acides gras.

#### DOSAGE DE L'EAU <sup>(1)</sup>

2 à 3 grammes de la matière grasse sont placés dans une capsule de platine sans couvercle et chauffés lentement sur la flamme nue du gaz ; on a soin d'incliner légèrement la capsule de manière à la chauffer par le côté. Si la matière contient beaucoup d'eau, elle entre peu à peu en ébullition sous l'influence de la vaporisation de l'eau. Un léger bruissement causé par l'échappement des dernières vapeurs d'eau, accompagné d'un pétilllement de la matière grasse surchauffée et du dégagement d'un petit nuage de fumée, indique que l'eau est complètement vaporisée. Cette méthode créée par Fahrion pour le dosage de l'eau dans les dégras et les mélanges de matières grasses émulsionnées avec de l'eau, peut être exécutée en 15 minutes, y compris les pesées, si l'on a soin de refroidir la capsule en la posant sur un bloc de fer.

Des dosages exécutés d'après ce procédé à titre de con-

(1) FAHRION. — *Zeitschr. angew. Chem.*, 1891, p. 172.



trôle sur de nombreux échantillons de dégras dont la teneur en eau variait de 7 à 25 % donnèrent des différences moyennes de 0,2, correspondant à une différence de poids de 0,004 grammes sur 2 grammes de matière grasse.

L'exactitude des chiffres ainsi obtenus fut encore contrôlée sur 10 échantillons dans lesquels on dosa l'eau en séchant 5 grammes de matière avec 10 grammes de sable calciné dans une capsule de platine, d'abord au bain-marie, ensuite à l'étuve à 100° C. Dans cette opération la masse fut souvent agitée avec une tige de verre, au bout de 3 heures environ on obtint des poids constants. Les valeurs ainsi obtenues différèrent entre elles de 0,08 % en moyenne, ce qui correspond à une différence de poids de 0,004 gr. sur 5 grammes de graisse, soit sur les chiffres donnés plus haut un écart de  $\pm 0,04$  %.

Ces différences sont sans importance dans l'analyse des dégras et des produits analogues. La méthode de Fahrion pour le dosage de l'eau est donc préférable à toute autre, eu égard à sa rapidité et à sa grande simplicité.

| Dosage avec du sable |       |             | Dosage au creuset |       |             |
|----------------------|-------|-------------|-------------------|-------|-------------|
| ‰ d'eau              |       | différences | ‰ d'eau           |       | différences |
| 13,31                | 13,37 | 0,06        | 12,99             | 13,06 | 0,07        |
| 10,05                | 10,00 | 0,05        | 9,83              | 10,06 | 0,03        |
| 10,59                | 10,50 | 0,09        | 10,24             | 10,40 | 0,16        |
| 10,24                | 10,18 | 0,06        | 10,02             | 10,16 | 0,14        |
| 1,53                 | 1,57  | 0,04        | 1,00              | 0,90  | 0,10        |
| 18,45                | 18,40 | 0,05        | 18,77             | 18,20 | 0,57        |
| 11,65                | 11,53 | 0,12        | 12,41             | 11,39 | 1,02        |
| 13,88                | 13,80 | 0,08        | 13,82             | 13,94 | 0,12        |
| 14,16                | 14,29 | 0,13        | 14,31             | 14,00 | 0,31        |
| 25,46                | 25,36 | 0,10        | 25,58             | 25,36 | 0,22        |

Lorsque la teneur en eau est faible, soit environ 1 % e moins, cette méthode devient incertaine, car alors le bruis-

sement final ne se produit pas, et une partie de la graisse est décomposée par la surchauffe inévitable avant que toute l'eau ne soit vaporisée. C'est pourquoi il est préférable dans l'analyse du suif, des huiles de foie et d'autres graisses de faire le dosage de l'eau sur 5 grammes de matière, dans un becherglass avec un petit bâton de verre, à la température de 100° jusqu'à poids constant, en agitant fréquemment.

#### DOSAGE DES CENDRES

10-20 grammes de matière sont placés dans une capsule plate de platine et chauffés sur une petite flamme. On a soin d'incliner la capsule de manière que la flamme ne lèche que la paroi latérale. L'eau se dégage d'abord sans pétiller, ensuite les vapeurs grasses s'enflamment et toute la graisse est comburée.

Simand (1) a attiré l'attention sur la teneur en fer des cendres de dégras et d'huile de foie. Il a trouvé dans presque tous les échantillons qu'il a analysés de l'oxyde de fer en quantité variant de 0,003 à 0,102 %. En ajoutant au moellon pur 0,5 % de savon ferreux, correspondant à 0,03 % de  $\text{FeO}^2$ , il a observé dans les cuirs traités avec cette graisse une coloration grise due à la formation de combinaisons ferroso-tanniques (2).

Il s'ensuit que dans certains cas, on devrait doser le fer dans les cendres, surtout lorsque leur coloration rougeâtre permet de présumer sa présence en quantité appréciable.

Dans les graisses analysées par l'auteur, on n'a observé la coloration rouge que dans quatre cas, dans une huile de foie de morue des 3 couronnes et dans 3 échantillons de dégras. Il est probable que le fer, ou plutôt le savon ferreux,

(1) *Der Gerber* 1890, p. 205.

(2) Cette coloration a de nouveau pu être enlevée par lavage avec une solution d'acide oxalique à 1 %.

ne constitue pas un élément naturel de l'huile de foie et qu'il a dû être dissous par elles dans les chaudières en fer <sup>(1)</sup>.

Le dosage des autres éléments des cendres n'est utile que lorsque la teneur anormale de celles-ci indique qu'on a ajouté intentionnellement aux matières grasses des sels ou des savons <sup>(2)</sup>.

#### DOSAGE DES ACIDES MINÉRAUX

Pour déterminer ces acides, qui sont nuisibles au cuir, on introduit 10 ou 20 grammes de graisse avec 200 centimètres cubes d'eau chaude dans un ballon de capacité correspondante, on agite énergiquement pendant 5 minutes, en faisant en sorte de maintenir la température à un degré bien supérieur au point de solidification. On met le ballon au chaud jusqu'à ce que l'eau et la matière grasse se soient bien séparées et, après refroidissement, on filtre sur un filtre mouillé. Dans une portion du filtrat on détermine le genre d'acide minéral (il s'agit presque toujours de HCl ou de H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>). D'après Benedikt (*Analyse der Fette*, 1892, p. 236), on dose directement l'acide dans le reste du filtrat ; mais on s'expose à de graves erreurs par suite de la présence d'acides gras solubles dans l'eau, qu'une longue ébullition ne parvient pas à en éliminer. Il faut donc

(1) A rapprocher de cette constatation du savant allemand, faite en 1895 (*Dingler's polyt. Journal*, année 1895 1<sup>er</sup> sem. p. 211) cette autre constatation faite deux ans après par Ch. Baron (de Marseille). Voici comment celui-ci s'exprime (*Rev. de Chimie Industr. Ann.* 1897, p. 226) : « Un important tanneur ne s'expliquait pas pourquoi ses peaux étaient tachées en noir et ce n'est qu'après de longues recherches que j'ai pu constater que le dégras qu'il employait contenait des traces de sulfate de fer, provenant justement de la graisse de suint contenue dans ce dégras ».

(2) Normalement les matières grasses d'origine animale, végétale ou minérale, contiennent au maximum 0,1 à 0,2 % de cendre : le dégras et le moëllon en contiennent quelques millièmes, le dégras de mégisserie en contient environ 3 %. Seul le suint de laine brut accuse une teneur plus élevée.

agiter le filtrat deux fois avec 20 à 30 centimètres cubes d'éther froid avant de faire le dosage avec une solution déci-normale de soude et d'ammoniaque.

#### DOSAGE DES MATIÈRES INSOLUBLES DANS L'ÉTHÉR DE PÉTROLE

Si la matière grasse contient une importante proportion d'eau, on en sèche d'abord 10-20 grammes à 100° puis on les fait dissoudre dans 50-100 centimètres cubes d'éther de pétrole <sup>(1)</sup>. On recueille la partie insoluble sur un filtre séché à 100° et pesé, on rince avec de l'éther de pétrole, on la sèche à 100°, on pèse et on incinère.

La matière insoluble, abstraction faite des cendres, se compose de fibres animales et végétales, de colle, de matières albuminoïdes et de savons. Si la graisse contient des proportions importantes de savon, comme c'est le cas pour le dégras de mégisserie, le dégras artificiel et d'autres émulsions de matières grasses, il serait intéressant de doser le savon, suivant la destination de la matière. A cet effet, on chauffe l'insoluble avec environ 5 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 10), on agite fortement, avec 30-50 centimètres cubes d'éther neutre, on fait évaporer une partie, plutôt importante, mesurée, de l'éther contenant les acides gras mis en liberté, on sèche ce résidu à 100° on le pèse et le calcule sur la quantité totale d'éther. En outre, on fait dissoudre les acides gras dans environ 20 centimètres cubes d'alcool neutre, on ajoute 2-3 gouttes de solution de phtaléine de phénol et on titre avec une solution déci-normale de potasse alcoolique ou aqueuse.

De l'équivalent d'acide ainsi trouvé et de la quantité d'acides gras obtenus, on calcule, finalement, la teneur

<sup>(1)</sup> L'éther de pétrole ne doit pas contenir d'éléments bouillant au-dessus de 75°. En soumettant le produit du commerce à un double fractionnement, on obtient la qualité voulue, en ajoutant à la distillation 5-10 gr. de paraffine ou de vaseline par 1 ou 2 litres.

en savon, lorsque l'analyse des cendres a indiqué la base qui a servi à former le savon.

Il est inutile de se demander si le savon contenu dans la matière est un sel neutre ou un sel acide, car la différence qui peut en résulter pour la quantité de savon est sans importance par suite de l'élévation du poids moléculaire des acides gras.

#### DOSAGE DES MATIÈRES INSAPONIFIABLES

On fait dissoudre 10 grammes de la matière grasse dans 50 centimètres cubes d'alcool dans un ballon et, après y avoir ajouté 5 grammes d'hydrate de potasse dissous dans un peu d'eau (environ 5 centimètres cubes), on chauffe à l'ébullition pendant 1 heure  $1/2$  à 2 heures après avoir fixé le ballon au réfrigérant condenseur <sup>(1)</sup>.

Ensuite on dilue la solution avec 50 centimètres cubes d'eau chaude et, après refroidissement, on agite l'insaponifiable dans un entonnoir à décantation avec de l'éther de pétrole exempt d'éléments bouillant au-dessus de 75° C. Il suffit d'agiter trois fois avec 75-100 centimètres cubes d'éther de pétrole chaque fois. Pour éliminer le savon dissous, les extraits réunis sont agités trois fois pendant 5 minutes, chaque fois avec une quantité d'eau correspondant à environ  $1/3$  du volume d'éther de pétrole employé; on sépare l'eau et on élimine l'éther par distillation au bain-marie. On met le résidu dans un petit ballon taré, en rinçant avec un peu d'éther de pétrole, on y ajoute 2-3 centimètres cubes d'alcool absolu pour faciliter la vaporisation des faibles quantités d'eau restées en suspension dans l'extrait de l'éther de pétrole, on fait évaporer et sécher le résidu à 100° jusqu'à point constant (pendant environ 30 minutes).

(1) Bien que la matière grasse soit saponifiée le plus souvent au bout d'une demi-heure, on a fixé ici une durée plus longue eu égard à la difficulté que présente la saponification des huiles de foie.

Dans la première agitation de la matière insaponifiable avec l'éther de pétrole on recommande d'agir doucement et d'une manière continue pour éviter la formation d'émulsion qui est très gênante. Malgré cela, il se forme de l'émulsion dans les agitations suivantes qui sont beaucoup plus énergiques, favorisées par la présence de savons à poids moléculaire élevé et insolubles dans l'alcool dilué <sup>(1)</sup> ; en ajoutant quelques centimètres cubes d'alcool bouillant, on obtient ensuite une séparation rapide des liquides émulsionnés <sup>(2)</sup>.

Les matières insaponifiables ainsi éliminées peuvent se composer d'hydrocarbures (huiles minérales, huile de résine), d'alcools gras supérieurs (alcools cérylique, cétyle, cholestérines), et de graisse restée insaponifiée. Il serait inutile de saponifier de nouveau cette dernière, car, abstraction faite de la graisse de laine, toutes les graisses saponifiables sont complètement saponifiées dans les opérations que nous avons décrites <sup>(3)</sup>, de sorte qu'une saponification unique de ces graisses ou de leur mélange permet de se faire une opinion sur la présence et la quantité des matières étrangères ajoutées. Nous reviendrons plus loin sur la recherche des matières grasses insaponifiables.

Si l'on se trouve en présence de suint de laine, on ne peut en obtenir la saponification complète par aucune des nombreuses méthodes préconisées pour ce cas spécial, ainsi que l'a démontré Herbig par de nombreux essais <sup>(4)</sup> ; seule la saponification sous pression à 105-110° C. avec une lessive de potasse alcoolique double normale permet d'atteindre ce but. Comme le procédé de saponification de Herbig basé

(1) C'est le cas notamment pour le suint de laine et les mélanges de corps gras dont elle fait partie.

(2) Dans ce but on a aussi recommandé la glycérine, mais elle a été trouvée moins efficace.

(3) Les cires, très difficiles à saponifier, ne sont pas employées directement pour le traitement des cuirs.

(4) *Dingler*, 1894, 292, 42 et 66.

sur ce procédé a été perfectionné au point qu'on l'emploie en même temps pour déterminer l'indice de saponification, nous le donnerons sous cette rubrique.

E. V. Cochenhausen, dans un travail sur l'estimation de la valeur du suint de laine <sup>(1)</sup> fait observer que d'après ses propres essais et ceux de Herbig, lorsqu'on effectue la saponification sous condenseur à reflux, elle atteint bientôt un certain maximum, et que la quantité de graisse restée insaponifiée est assez uniforme (44,30 à 45,39 % de la matière grasse extraite par l'éther), malgré la diversité de provenance de la graisse.

Le même fait a été observé dans la saponification de deux échantillons de graisse de laine *neutre* d'après la méthode indiquée au commencement du présent article. En une seule saponification on a obtenu 41,02 % et 42,70 % de matière grasse non saponifiée ; celle-ci, soumise à une nouvelle saponification conduite de la même manière, donna presque exactement la même quantité de matière insaponifiée, soit 40,69 et 42,01 %.

Si cette constance des fractions facilement saponifiables et de celles difficilement saponifiables se maintenait dans un grand nombre d'expériences, la saponification sous condenseur à reflux permettrait elle-même de reconnaître si la graisse de laine a été additionnée de graisses étrangères, et l'importance des écarts en plus ou en moins permettrait de reconnaître la proportion de ces additions.

#### DÉTERMINATION DES OXYACIDES (Dégrasgène) <sup>(2)</sup>

Ce dosage n'a d'importance que pour les huiles de foie, les dégras, les mélanges de ces matières grasses, et éventuellement pour l'huile de lin <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Dingler*, 1894, **292**. 191.

<sup>(2)</sup> FAHRION, *Zeitschr. angew. Chem.*, 1891, p. 540.

<sup>(3)</sup> Fahrion, en opérant d'après le procédé français, a obtenu avec l'huile de lin un excellent produit pour enduire le cuir.

Dans une capsule en porcelaine d'environ 150 centimètres cubes on met 10 grammes de la matière grasse avec 5-6 grammes de soude caustique <sup>(1)</sup> dissoute dans 10 centimètres cubes d'eau et additionnée de 50 centimètres cubes d'alcool à 95 %, et on opère la saponification à feu nu en agitant le mélange sans interruption. Le chauffage à feu nu n'a d'autre but que d'activer la saponification; on peut faire cette opération au bain-marie avec un égal succès. Lorsque l'alcool est complètement évaporé, on fait dissoudre le savon formé dans environ 100 centimètres cubes d'eau bouillante, on verse la matière dans un entonnoir à décantation d'environ 500 centimètres cubes, et on la décompose avec de l'acide chlorhydrique dilué (55 centimètres cubes d'acide à 10 % suffisent pour 6 grammes NaOH employés). Après refroidissement on agite énergiquement pendant 5 minutes avec 100 centimètres cubes d'éther de pétrole (point d'ébullition maximum 75° C). Lorsque, après un repos de plusieurs heures, l'éther de pétrole s'est séparé clair de la couche d'eau, on fait écouler celle-ci par le bas; les oxyacides non dissous s'attachent alors aux parois du vase. On peut très bien décanter le pétrole par le haut sans entraîner les oxyacides. On lave ceux-ci avec un peu d'éther de pétrole, on les dissout dans de l'alcool chaud pour éliminer le sel qui peut être englobé, on évapore la solution filtrée au bain-marie dans une capsule de platine tarée et, après avoir fait sécher pendant 1 heure à 100-105°, on pèse. Dans l'évaporation, la solution alcoolique déborde facilement de la capsule; c'est pourquoi il ne faut pas la remplir à plus de moitié.

Si l'on a à analyser un grand nombre d'huiles de foie ou de dégras, on peut gagner du temps en ne faisant pas une

<sup>(1)</sup> Si l'on emploie la potasse, il faut décomposer le savon par  $H^2SO_4$  (40 centimètres cubes d'acide [1 : 5] suffisent pour 6 grammes KOH) vu que HCl est entraîné par dissolution quand on dissout les oxyacides dans l'alcool.



saponification spéciale pour la détermination des oxyacides, mais en utilisant pour cela la solution savonneuse qui reste après agitation avec l'éther de pétrole. On la reverse dans l'entonnoir à déplacement, on ajoute 40 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 5), on enveloppe le vase d'un linge et on chauffe par la vapeur jusqu'à ce que l'alcool soit vaporisé, ce qui a lieu le plus souvent en une demi-heure. Le liquide étant refroidi, on sépare les oxyacides de la même manière que ci-dessus avec de l'éther de pétrole.

D'après Simand <sup>(1)</sup>, il reste toujours une certaine proportion d'oxyacides en dissolution dans l'eau ; on neutralise celle-ci par l'ammoniaque, on évapore la solution pour la réduire à un faible volume, on sépare les oxyacides avec de l'acide chlorhydrique et les ajoute à la portion principale. Mais, la proportion d'oxyacides ainsi extraite est tellement faible qu'on peut la négliger sans nuire à l'exactitude de l'analyse.

On agite la solution d'éther de pétrole plusieurs fois à fond avec de l'eau pour extraire l'acide minéral qu'elle a pu entraîner, et en la soumettant à la distillation on obtient les acides gras qu'on réserve pour la suite des opérations.

#### DÉTERMINATION DES MATIÈRES GRASSES INSAPONIFIABLES.

##### DOSAGE DES CHOLESTÉRINES

Dans la plupart des cas on peut caractériser les matières grasses qui ont résisté à la saponification en se basant sur leur consistance, leur couleur et leur odeur si ce sont des huiles minérales. Les huiles de résine, qui ont de l'analogie avec ces dernières, sont rarement mélangées aux graisses employées pour les cuirs, aux huiles de foie et aux dégras,

(1) BENEDIKT. — *Analyse der Fett*, 1892, p. 166.

à cause de leur odeur caractéristique et de leur faible émulsivité avec l'eau. Pour discerner ces matières, il suffit souvent de déterminer simplement leur densité (0,850 à 0,920 pour les huiles minérales ; 0,960 à 0,990 pour les huiles de résine) ou leur indice d'iode (huiles minérales : 21 ; huiles de résine : un peu plus de 48), vu qu'on n'a pas toujours à sa disposition un appareil pour déterminer l'indice de réfraction et de polarisation. Les réactions colorantes qu'on indique pour les huiles de résine, peuvent être rendues illusoires par le mélange de faibles quantités d'autres corps (lipochrome). Ensuite, on peut aussi se servir avantageusement de la solubilité dans l'acétone, l'alcool, l'acide acétique glacial <sup>(1)</sup> si l'on a assez de matière à sa disposition. On peut d'ailleurs déterminer la densité avec de très petites quantités en se basant sur celle d'un mélange d'eau et d'alcool dans lequel une goutte d'huile surnage.

Si les matières insaponifiables ont une consistance plus ou moins solide, qui permet de présumer qu'on se trouve en présence de graisse de laine, ou si d'autres circonstances permettent de soupçonner sa présence lors même que les matières auraient une consistance huileuse, le mieux est de les saponifier de nouveau, cette fois sous pression.

Pour le but qu'on se propose ici, on peut faire la saponification dans un ballon de 100 centimètres cubes à parois solides, et fermant très exactement. On introduit la matière à saponifier dans le flacon, au besoin à l'aide d'éther de pétrole ou de quelque autre dissolvant, on élimine le dissolvant par évaporation, on ajoute environ 25 centimètres cubes de liqueur de potasse alcoolique double normale, on bouche le flacon et fixe le bouchon par une attache et chauffe pendant une 1-2 heures au bain d'huile à 105-110° C. On laisse ensuite refroidir jusqu'à 50°, on débouche le flacon, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau bouillante et

(1) BENEDIKT. — *Op. cit.*

agite l'insaponifiable avec de l'éther de pétrole comme ci-dessus. Après l'évaporation de l'éther de pétrole, la matière résiduelle est exempte de substances difficilement saponifiables.

Pour déceler le suint de laine, on précipite la cholestérine sous forme d'acétate. A cet effet, on soumet les matières insaponifiables à l'ébullition pendant 2 heures avec 15-20 centimètres cubes d'anhydride acétique ; on détruit ensuite l'anhydride en excès en faisant bouillir le produit de la réaction pendant 15-20 minutes avec 100-200 centimètres cubes d'eau, on filtre après refroidissement et fait cristalliser 2-3 fois dans 15 fois la même quantité d'alcool bouillant. L'acétate cholestérylique, difficilement soluble dans l'alcool froid, est ainsi débarrassé des autres corps ; on le recueille sur un filtre et le place avec un peu d'éther dans une capsule tarée, on évapore le dissolvant et fait sécher ensuite pendant quelque temps à 100°. Le poids de la combinaison d'acétyle multiplié par 0,9 (exactement 0,902) donne la quantité correspondante de cholestérine.

Malheureusement, le dosage de la cholestérine par déduction de sa combinaison acétylique n'a que peu de valeur et l'on ne peut y attacher aucune confiance pour les motifs suivants :

1° On ne possède pas encore de données expérimentales suffisantes sur la teneur exacte du suint de laine en cholestérines ;

2° Les combinaisons acétyliques sont des mélanges de composition variable. L'acétate de cholestéryle pur  $C^{27}H^{45}O^2H^3$  constitue une combinaison cristallisable en aiguilles et prismes dont le point de fusion est de 114° (1), tandis que les produits obtenus par le procédé ci-dessus se présentent sous forme de corps jaunâtres, floconneux qui

(1) Benedikt (*Analyse der Fette* (Ed. 1892) indique encore le point de fusion erroné de 92° donné par Löbich.

s'agglomèrent en une masse plastique analogue à la cire quand on les dessèche, et dont le point de fusion varie de 50 à 86° C.

D'après Lewkowitsch <sup>(1)</sup>, la matière étrangère la plus gênante dans ce mélange est surtout l'acétate cétylique, point de fusion 22° C. ; on ne peut le séparer de l'acétate de cholestéryle par l'alcool. Dans un des échantillons analysés au laboratoire de Tharand, on réussit à former de l'acétate de cholestéryle par une cristallisation soignée, plusieurs fois répétée dans l'alcool, sous la forme caractéristique d'aiguilles bien formées, fondant à 114° C. Mais, en opérant sur 10 grammes de suint on n'obtint que 2 grammes de l'acétate à l'état pur.

3° La solubilité de l'acétate de cholestéryle n'est pas assez faible pour exclure des pertes importantes ; en outre, ce produit, dissous dans l'alcool chaud, donne des solutions sursaturées qui ne précipitent complètement l'excès en dissolution qu'au bout de quelques heures. D'après des essais faits au laboratoire précité, l'alcool à 17° C. ne dissout que 1% de la combinaison acétylique cristallisée. Une dissolution dans l'alcool bouillant, abandonnée à elle-même pendant 1/2 heure pour cristalliser, et qui s'était pendant ce temps refroidie à 15° C. contenait encore après élimination des cristaux formés, 2,8 % de la combinaison en dissolution ; une autre en contenait 2,2 au bout de 1 heure 1/2 à 16°5 C. ; une troisième 1,2 % au bout de cinq heures ; une quatrième 0,96 % au bout de 3 jours à 15° C.

Ces conditions de solubilité rendent souvent impossible la précipitation de la combinaison acétylique lorsque la solution contient, à côté du suint en faible quantité, une grande proportion de graisses minérales. Celles-ci sont également peu solubles dans l'alcool froid. Trois huiles de vaseline du commerce, ayant des densités de 0,8965, 0,9088

(1) *Journ. Soc. chem. Industry*, t. XI, p. 134.

et 0,9098, étaient solubles dans l'alcool à raison de 2 %, 4,7 % et 2,4 % à 20° C. Il est clair qu'on ne peut pas toujours déceler les combinaisons acétyliques par l'alcool dans les graisses minérales. Le cas s'est souvent présenté pour les dégras analysés au laboratoire de Tharand. De la graisse insaponifiable acétylée, on n'a pu séparer par dissolution dans l'alcool aucune combinaison acétylique des graisses minérales, bien que le point de fusion et la consistance des acides gras aient permis de conclure à la présence du suint de laine.

Dans ces sortes de cas on détermine la présence et approximativement aussi la quantité des combinaisons d'acétyle en déterminant l'indice de saponification des matières insaponifiables acétylées (<sup>1</sup>). Comme l'huile minérale est réfractaire à l'acétylation, l'indice de saponification donne la mesure directe de l'acétate de cholestéryle, respectivement des autres alcools acétylés provenant du suint de laine.

Simand indique encore les moyens suivants pour reconnaître la présence du suint de laine : 1° la consistance du dégras anhydre ; la présence de grandes proportions de suint lui donne une consistance tenace et une surface brillante non cristalline. 2° En outre, le point de fusion des acides gras est augmenté par la présence des acides gras du suint, et la substance fondue dans un tube capillaire paraît complètement diaphane avant qu'elle se soit fondue (voir plus loin *Suint de laine*). — 3° L'odeur caractéristique de suint quand on écrase la graisse dans la main. Toutes ces particularités considérées dans leur ensemble, peuvent amener le chimiste exercé à découvrir la présence du suint, mais prises individuellement elles ne présentent pas une garantie suffisante. Ainsi, quelques dégras analysés (nos 1, 2, 5 et 6, tab. V) avaient des acides gras de structure non cristalline ou très faiblement cristalline, bien que les très

(<sup>1</sup>) LEWKOWITSCH. — *Journ. Soc. chem. Ind.* t. XI, p. 134.

faibles proportions de graisses insaponifiables y contenues excluent tout mélange de suint. L'augmentation du point de fusion des acides gras ne constitue pas non plus par elle-même un signe certain de la présence de suint, car une addition de suif augmente également le point de fusion.

Une autre réaction proposée pour déceler la présence du suint dans le dégras est la formation d'un précipité considérable par l'ammoniaque dans la solution grasse alcoolique filtrée ; mais cette réaction n'a pas de valeur, car du dégras notoirement pur et des huiles de foie, dissous dans l'alcool, donnent des précipités blancs aussi bien avec l'ammoniaque aqueuse qu'avec l'ammoniaque alcoolique.

B. Weiss <sup>(1)</sup> a indiqué récemment un procédé pour séparer rapidement l'huile minérale de la cholestérine. Le dégras déshydraté, dissous dans l'éther et additionné de moins de 10 centimètres cubes d'alcool à 95 %, est saponifié par 0,5 à 1 gramme de sodium métallique (le suint n'est pas complètement saponifié par ce procédé), puis évaporé à siccité, et le résidu extrait 3-4 fois avec de l'éther de pétrole dans un appareil Soxhlet ; dans cette opération l'huile minérale serait seule dissoute. Mais, on ne voit pas bien pourquoi la cholestérine qui est facilement soluble dans l'éther de pétrole, resterait indissoute. Cette possibilité n'existerait ici que si la cholestérine était transformée en sa combinaison sodique  $C^{27}H^{43}ONa$ , qui est insoluble dans l'éther de pétrole ; mais cette combinaison, décomposable par l'alcool, ne peut se former dans les conditions indiquées ici.

#### DÉTERMINATION DE L'INDICE D'ACIDE

5 grammes de la graisse, exactement pesés, sont placés dans un ballon de 100-150 centimètres cubes et dissous dans

<sup>(1)</sup> *Der Gerber*, 1894, p. 123.

50 centimètres cubes d'un mélange composé de 2 parties d'éther et 1 partie d'alcool. On y ajoute 5 gouttes d'une solution alcoolique de phtaléine de phénol à 0,1% et on titre jusqu'au rouge persistant avec une solution de potasse aqueuse ou alcoolique  $\frac{1}{5}$  ou  $\frac{1}{2}$  normale. Il est très facile de reconnaître l'achèvement du titrage sans diluer la solution pour rendre la coloration plus claire, même avec les huiles de foie de couleur foncée, si l'on a soin pendant le titrage d'imprimer au liquide du ballon un mouvement giratoire qui ne laisse sur le fond de celui-ci qu'une couche peu épaisse. Si la table d'opération est en porcelaine blanche, il est facile de reconnaître dans cette faible couche le commencement de la réaction alcaline : la coloration, d'abord jaune brunâtre, prend une nuance rougeâtre facile à remarquer. On se trompera rarement de plus de 2 gouttes dans l'appréciation de l'achèvement de la réaction. Dans ces conditions on commettrait une erreur se traduisant par 0,5 du nombre d'acide, ce qui est sans importance pour l'analyse. Le chiffre d'acide multiplié par 0,5027 donne les % d'acide libre calculé en acide oléique (Cf. aussi *Détermination des acides minéraux*).

#### DÉTERMINATION DE L'INDICE D'IODE

On peut opérer d'après la méthode de Fahrion <sup>(1)</sup>. D'après cette méthode on emploie : 1° *une solution de sublimé* contenant 60 grammes  $\text{HgCl}_2$  dans 1 litre d'alcool à 95 % ; 2° *une solution d'iode* contenant 50 grammes d'iode dans 1 litre d'alcool à 95 %. Ces deux solutions doivent être conservées en un endroit frais à l'obscurité ; 3° *une solution de thio-sulfate* contenant 24 grammes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  dans 1 litre d'eau distillée ; 4° *une solution aqueuse d'iodure de potassium* à 10 %.

(1) *Chem. Ztg*, t. XVI, p. 862.

On met 0<sup>gr</sup>,150 de graisse dans un ballon de 300 centimètres cubes, bouché à l'émeri, on la dissout avec 10 centimètres cubes de chloroforme, on ajoute 10 centimètres cubes de solution de sublimé, puis 10 centimètres cubes de la solution d'iode en ayant soin de faire revenir dans la burette exactement le même nombre de gouttes de solution d'iode, on mélange bien en agitant le ballon, on laisse reposer pendant 2 heures ; on ajoute ensuite 20 centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium, puis 100 à 150 centimètres cubes d'eau, on agite le ballon à fond et on titre avec la solution de thiosulfate jusqu'à ce que le liquide, fortement agité, devienne incolore. Quand on approche de la fin du titrage, ce qu'on reconnaît lorsque la couche de chloroforme passe du brun au rouge cerise, il faut avoir soin de bien agiter après l'addition de chaque goutte de la solution de thiosulfate. On effectue en même temps un essai en blanc, pour déterminer le titre de la solution d'iode. Si pour une graisse on a usé moins que la moitié de la solution de thiosulfate que dans l'essai à blanc, il faut recommencer la détermination avec une quantité double de solution d'iode et de thiosulfate. Pour titrer la solution de thiosulfate on peut fort bien se servir de l'iodure de potassium, qui a été essayé par C. Meineke, de préférence au bichromate de potasse employé dans la méthode de Volhard.

Il était intéressant de vérifier si, pour les matières grasses à forte teneur en eau, par exemple le dégras (20 % d'eau), l'addition d'iode est sérieusement influencée par la présence de l'eau. Si l'on considère que dans 0<sup>gr</sup>,150 de dégras à 20 % d'eau, celle-ci ne représente que 0<sup>gr</sup>,03, on est obligé de convenir qu'elle ne peut guère diminuer la concentration des 20 centimètres cubes d'alcool employé, ni exercer une influence défavorable sur le résultat. Aussi, des analyses parallèles faites d'une part sur le dégras, de l'autre sur la graisse qu'on en a extraite avec l'éther de pé-



trole, ont fourni des résultats également concordants, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

| Teneur en eau du dégras | Indice d'iode du dégras<br>ramené à la graisse | Indice d'iode<br>de la graisse extraite |
|-------------------------|--|---|
| 13,31                   | 69,0   | 69,4                                    |
| 10,05                   | 52,3   | 58,8                                    |
| 10,59                   | 63,9   | 63,7                                    |
| 10,24                   | 70,7   | 70,5                                    |
| 18,45                   | 89,1   | 89,5                                    |
| 11,65                   | 126,0  | 125,7                                   |

Il s'ensuit que pour déterminer l'indice d'iode du dégras et d'autres graisses émulsionnées avec de l'eau, il n'est nullement nécessaire d'extraire la graisse pour l'obtenir à l'état anhydre ; il suffit, quand on opère sur des graisses de ce genre, de bien mélanger l'échantillon avant de faire la pesée. On se gardera surtout de les chauffer pour éliminer l'eau, car les combinaisons non saturées se polymérisent sous l'influence de la chaleur, ce qui entraîne une modification de l'indice d'iode.

#### DÉTERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION

On opère sur 1-2 grammes de graisse qu'on introduit dans un petit ballon à large col, de 150-200 centimètres cubes de capacité, on y ajoute 20 centimètres cubes de liqueur de potasse alcoolique 1/2 normale et, après avoir rattaché le ballon au réfrigérant, on fait bouillir pendant 1 heure au bain-marie en ayant soin d'agiter le liquide de temps en temps.

Il est très important de n'employer que des ballons en verre de première qualité, car la lessive alcoolique attaque facilement le verre et dissout une certaine proportion de  $\text{SiO}_2$  dont la présence est de nature à fausser les résultats.

En même temps on fait un essai à blanc dans les mêmes

conditions avec 25 centimètres cubes de lessive de potasse alcoolique seule pour en établir le titre, qui diminue peu à peu. Lorsque la saponification est terminée, on ajoute à la solution savonneuse 1 centimètre cube de solution alcoolique de phtaléine de phénol (à 0,1%) et on titre de nouveau avec de l'acide chlorhydrique 1/2 normal. La fin de la réaction est facile à saisir, même pour les liquides de couleur foncée ; on dépassera rarement la fin de l'opération de plus de 2 gouttes. Avec 2 grammes de graisse, 2 gouttes correspondent à un écart de 3 unités de l'indice de saponification, ce qui est sans importance.

Dans l'analyse du dégras et d'autres mélanges de graisses à forte teneur en eau, on peut opérer sur la matière telle quelle non déshydratée, sans s'exposer à une erreur appréciable ; l'essentiel est que la matière grasse soit dans un état qui permette de l'écraser facilement de manière à la réduire en une masse homogène. Cependant, la teneur en eau ne devra pas dépasser 30 à 40 % au maximum. Lorsqu'elle est plus élevée, il est le plus souvent nécessaire de déshydrater préalablement la matière grasse. Le dégras peut contenir des acides minéraux libres ; dans ce cas, quand la graisse contient de l'eau, il faut retrancher du chiffre de saponification la valeur de la potasse correspondante à celle de l'acide minéral.

En déterminant l'indice de saponification d'un suint de laine, on obtient un chiffre constant en faisant bouillir pendant 1 heure au réfrigérant à reflux de la manière indiquée ; le chiffre obtenu correspond à la teneur de la matière en graisse facilement saponifiable. Les deux échantillons de suint neutre compris dans nos tableaux ont fourni comme indices de saponification les chiffres de 86,2 et 84,5 après une ébullition d'une heure, de 87 et 84,6 après une ébullition de deux heures. L'indice de saponification ainsi obtenu n'est que partiel et peut déjà donner certaines indications sur la nature et la qualité du suint ; l'indice réel ne peut être

obtenu que par la saponification sous pression. Voici le procédé élaboré par Herbig :

Comme appareil, on emploie un tube de cuivre épais, ouvert d'un côté seulement, poli à l'intérieur et fermé par un couvercle en bronze muni d'une garniture en plomb formant joint étanche. La longueur et la section du tube sont telles que l'intérieur est d'un accès facile ; le joint de plomb n'est pas atteint par le contenu du tube. On y introduit 1-2 grammes de matière grasse avec 25 centimètres cubes de lessive de potasse normale ; on chauffe l'appareil à 105-110° dans un bain d'huile et on maintient à cette température pendant 1 heure en agitant fréquemment. Après refroidissement on dévisse le couvercle ; on chauffe le tube au bain-marie pour liquéfier la masse savonneuse qui s'est congelée en se refroidissant, on la verse dans un becherglass et rince le tube à l'alcool neutre, on dilue la solution avec le même alcool de manière à la porter à 200-250 centimètres cubes, et après y avoir ajouté 1 centimètre cube de phtaléine de phénol à 0,1 %, on titre avec une solution normale d'acide chlorhydrique. Comme le cuivre est un peu attaqué pendant la saponification, il est nécessaire de titrer la lessive de potasse par un essai à blanc dans le tube en cuivre, en se plaçant dans les mêmes conditions <sup>(1)</sup>.

#### DÉTERMINATION DU POINT DE FUSION DE LA GRAISSE ET DES ACIDES GRAS

Cette détermination est faite, autant que possible, au moyen du tube capillaire ouvert. On opère comme suit :

Dans un tube capillaire de 0,3 millimètre de section, on aspire la graisse fondue de manière à en avoir dans le tube une colonne de 1 centimètre de haut et, au bout de

(1) Il serait facile d'argenter l'intérieur du tube de cuivre, ainsi que la garniture en plomb du couvercle ; le prix de l'appareil n'en serait pas sensiblement augmenté.

24 heures, on détermine le point de fusion de la manière habituelle en employant de l'eau distillée qu'on porte à 50° C. en 10 minutes ; on règle la flamme de gaz en conséquence. Comme point de fusion, on prend la température à laquelle la graisse monte dans le tube sous la pression de l'eau. Le plus souvent, la graisse sera fondue claire à ce moment.

Lorsqu'on opère sur des graisses ayant une consistance onctueuse, par exemple de la graisse de cheval ou des mélanges semi-liquides composés de graisses liquides et de graisses solides, le tube capillaire ne peut servir. Dans ce cas, on aspire la graisse fondue dans le tube de manière à en avoir une couche de 1-2 centimètres de haut avec, au-dessous, un vide de 1 centimètre, puis on ferme l'extrémité inférieure en la soudant avec précaution sur une petite flamme. On abandonne le tube à lui-même pendant 24 heures, ensuite on détermine le point de fusion de la même manière que ci-dessus ; mais, le plus souvent on devra se borner à indiquer le point où la graisse sera fondue claire, car pour ces mélanges d'acides gras plus ou moins liquides le point de fusion réel échappe à l'observation. Pour les huiles de foie et les dégras, on détermine le point de fusion non sur la matière grasse elle-même, mais sur les acides gras qu'on en a séparés en déterminant les oxyacides. On agit de la sorte parce que le point de fusion des acides gras ne sert ici qu'à caractériser l'huile de foie non modifiée, ou la matière grasse initiale du dégras non modifiée, ce qui permet éventuellement de tirer des conclusions relativement à l'addition de graisses étrangères. D'un autre côté, les oxyacides, fondant à une température élevée, influeraient dès lors d'une manière variable sur le point de fusion par suite de la variation de leur quantum suivant les cas.

Dans la préparation des graisses pour la détermination du point de fusion, on opère de la manière suivante : on fait sécher 6 grammes de la matière grasse dans un bécherglass

à une température de 100° C. jusqu'à poids constant. On obtient ce résultat en 2 heures ; mais on a constaté que cette dessiccation était sans importance pour le point de fusion.

Pour extraire les acides gras on décompose par l'acide sulfurique dilué les solutions savonneuses obtenues par saponification des graisses avec la potasse alcoolique préalablement débarrassées des matières insaponifiées (Voir *Détermination des matières insaponifiables*) et de l'alcool par l'ébullition (pendant 1/2 heure-1 heure) avec de l'eau (environ 400 centimètres cubes par 10 grammes de graisse). L'eau chaude est soutirée de dessous la couche d'acides gras fondus. Pour éliminer les acides gras volatils, on a encore refondu deux fois les acides gras avec de l'eau, puis on les a séchés à 100 C. après avoir décanté l'eau.

En outre des déterminations qui précèdent, on a encore pris la densité à 15° C. pour les huiles de foie et les huiles minérales, car, comme nous le verrons plus loin, il existe une certaine corrélation entre la densité de ces huiles et leur appropriation au traitement du cuir. Quand on se sert du picnomètre, les bulles d'air entraînées dans l'appareil par le remplissage sont très gênantes, car elles ne montent que lentement à la surface ; quand on y fait couler l'huile en filet mince le long de la paroi, les bulles d'air montent facilement à la surface et se rassemblent dans le col du vase, d'où on les élimine avec du papier à filtrer.

Mais, il est plus sûr, surtout pour les huiles foncées non transparentes, dans lesquelles les bulles d'air ne sont pas perceptibles, de placer le picnomètre rempli, avant de le boucher, ou avant d'y enfoncer le thermomètre, dans un exsiccateur à vide ou sous la cloche d'une pompe à air <sup>(1)</sup> jusqu'à ce qu'on ne distingue plus de bulles à la surface, ce qui arrive en 3-5 minutes.

Les essais ci-dessus peuvent quelquefois ne pas suffire

(1) Suivant l'élévation de la température, on pose le picnomètre dans un vase rempli d'eau convenablement refroidie.

pour les besoins de l'industrie du cuir ; mais ceux que nous avons décrits donnent satisfaction dans la grande majorité des cas.

#### MANIÈRE DE LIBELLER LES RÉSULTATS DE L'ANALYSE

S'il est utile d'avoir des méthodes uniformes d'analyse, il est bon aussi de libeller les résultats d'analyse d'une manière claire. Au laboratoire de Tharand, de même qu'à l'école de tannerie de Freiberg, on est convenu, après entente avec les industriels, de libeller les résultats d'analyse de la manière suivante :

|   |     |
|---|-----|
| Eau . . . . .                                   | °/o |
| Cendres . . . . .                               | »   |
| Matières étrangères [non-graisse (1)] . . . . . | »   |
| Matière grasse { saponifiable . . . . .         | »   |
| non saponifiable . . . . .                      | »   |
| Total . . . . .                                 | »   |

Ces données renseignent le fabricant sur la question de savoir si la teneur du produit en matière grasse correspond au prix d'achat ; ils lui permettent de calculer ses rendements et ses prix de revient.

|   |     |
|---|-----|
| Oxyacides . . . . .                       | °/o |
| (Dégrasgène) . . . . .                    | »   |
| (Cholestérines) . . . . .                 | »   |
| Indice d'acide . . . . .                  | »   |
| Indice de saponification . . . . .        | »   |
| Indice d'iode . . . . .                   | »   |
| Point de fusion de la graisse . . . . .   | »   |
| Point de fusion des acides gras . . . . . | »   |

Ces données renseignent le fabricant sur la nature de la graisse et sur son degré d'efficacité pour l'application qu'il veut en faire.

(1) C'est-à-dire les matières organiques insolubles dans l'éther de pétrole.

Tableau I. — Suif et graisses

| Désignation                                    | Couleur                         | Odeur                       | Consistance        | Eau  |
|--|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|------|
| Suif de bœuf d'Australie.                      | jaunâtre                        | faiblement aromatique       | dure               | 0,13 |
| Suif de bœuf d'Australie.                      | faiblement jaunâtre             | faiblement aromatique       | dure               | 0,24 |
| Suif de bœuf, de Vienne . .                    | faiblement jaunâtre             | faiblement aromatique       | dure               | 0,68 |
| Suif de bœuf, du Luxembourg . . . . .          | blanc                           | très faible                 | très dure          | »    |
| Suif de bœuf, du Luxembourg . . . . .          | blanc                           | très faible                 | dure               | »    |
| Suif de bœuf, du Luxembourg . . . . .          | blanc                           | très faible                 | dure               | »    |
| Suif de bœuf, de Rudolstadt . . . . .          | blanc                           | très faible                 | (moyennement dure) | 0,02 |
| Suif de pays, de Freiberg.                     | blanc jaunâtre sale             | de fumée                    | butyreuse          | 0,64 |
| Suif de pays, de Freiberg.                     | blanc sale                      | rance                       | dure               | 0,45 |
| Suif de pays, Magdebourg.                      | blanc                           | de fumée                    | dure               | 0,19 |
| Suif du commerce. . . . .                      | blanc                           | rance                       | dure               | 0,68 |
| Suif de mouton désigné comme non acide . . . . | blanc                           | rance                       | dure               | 0,08 |
| Suif de mouton, d'Australie. . . . .           | très blanc                      | faible, de fromage          | dure               | 0,29 |
| Suif d'os, d'Amérique . .                      | gris jaunâtre                   | fade, acidulé               | pâteuse            | 1,32 |
| Graisse de cheval . . . .                      | blanc jaunâtre                  | faiblement aromatique       | liquide dilué      | »    |
| Graisse de cheval . . . .                      | gris jaunâtre                   | faible, désagréable         | pâteuse            | 2,78 |
| Suint de laine, neutre . .                     | jaune brun avec nuance verdâtre | caractéristique             | très tenace        | 0,13 |
| Suint de laine, neutre . .                     | jaune d'ocre                    | caractéristique             | très tenace        | 0,45 |
| Mélange de graisses . . .                      | brun foncé                      | de suint et d'huile de foie | tenace, gluante    | 0,54 |

*d'origine animale*

| Cendre | Insoluble dans l'éther de pétrole | Matière grasse | Matière grasse insaponifiable | Indice d'acide | Indice de saponification | Indice d'iode | Point de fusion       |                 | Cholestérine |
|--------|-----------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|---------------|-----------------------|-----------------|--------------|
|        |                                   |                |                               |                |                          |               | de la matière grasse  | des acides gras |              |
| »      | »                                 | 99,87          | »                             | 0,8            | 199,1                    | 42,0          | 46° C.                | 44° 5           | »            |
| 0,02   | 0,02                              | 99,72          | »                             | 2,2            | 199,6                    | 48,5          | 43,5                  | 43-45           | »            |
| 0,004  | 0,03                              | 99,29          | »                             | 13,3           | 196,0                    | 34,7          | 46,5                  | 47,5            | »            |
| 0,05   | »                                 | 99,95          | »                             | 5,0            | 203,0                    | 35,3          | 48,5                  | 46-48           | »            |
| 0,03   | »                                 | 99,97          | »                             | 3,6            | 198,5                    | 39,0          | 46-46,5               | 47              | »            |
| »      | »                                 | 100,00         | »                             | 3,1            | 199,7                    | 36,3          | 46,5-47               | 45-46,5         | »            |
| 0,02   | »                                 | 99,96          | »                             | 8,4            | 200,6                    | 40,4          | 44,5                  | 47-47,5         | »            |
| 0,03   | 0,22                              | 99,11          | 10,32<br>(huile minér.)       | 10,2           | 171,0                    | 34,2          | 45,0                  | 47-50           | »            |
| 0,07   | 0,13                              | 99,34          | »                             | 14,5           | 202,0                    | 32,7          | 48,0                  | 48-50,5         | »            |
| 0,03   | 0,09                              | 99,69          | »                             | 11,3           | 196,0                    | 39,0          | 46-47                 | 48-50,5         | »            |
| 6,003  | 0,01                              | 99,26          | »                             | 1,8            | 198,0                    | 43,0          | 47,5                  | 47-48,5         | »            |
| 0,06   | »                                 | 99,86          | »                             | 5,1            | 200,0                    | 39,0          | 49,5                  | 47,5-49         | »            |
| 0,02   | 0,03                              | 99,66          | »                             | 2,6            | 198,0                    | 42,0          | 48,5                  | 48-49,5         | »            |
| 0,14   | 0,08                              | 98,46          | 0,03<br>(liquide)             | 2,8            | 192,7                    | 56,0          | 26,5<br>(fondu clair) | »               | »            |
| 0,02   | »                                 | 99,98          | 0,21<br>(liquide)             | 30             | 203,5                    | 87,0          | 31<br>(fondu clair)   | 29-38           | »            |
| 0,03   | 0,02                              | 97,17          | 0,02<br>(liquide)             | 16,0           | 203,0                    | 55,0          | 28<br>(fondu clair)   | 41-41,5         | »            |
| 0,15   | 0,09                              | 99,63          | 37,06<br>(solide cireuse)     | 0,8            | 87,8                     | 30,0          | 43                    | 49,5            | 6,80         |
| 0,06   | »                                 | 99,49          | 38,10<br>(sol., cireuse)      | 0,9            | 84,6                     | 32,4          | 42                    | 51              | 6,76         |
| 0,01   | »                                 | 99,45          | 35,55<br>épaisse, sirup.      | 55,7           | 104,6                    | 60,7          | 36                    | 46              | 8,90         |



Tableau II. — Graisses végétales

| Désignation                       | Couleur          | Odeur             | Consistance       | Eau  | Cendres | Soluble dans l'éther de pétrole | Matière grasse | Matière grasse insaponifiable | Indice d'acide | Indice de saponification | Indice d'iode | Point de fusion      |                 |
|-----------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------|---------|---------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|---------------|----------------------|-----------------|
|                                   |                  |                   |                   |      |         |                                 |                |                               |                |                          |               | de la matière grasse | des acides gras |
| Huile de coco, Cochin.            | blanche          | pure, caractér.   | dure              | 0,21 | 0,01    | »                               | 99,78          | »                             | 8,4            | 232                      | 9,3           | 25° C.               | 24°,5 C.        |
| Huile de coco, Ceylan.            | blanche grisâtre | pure, caractér.   | dure              | 0,05 | 0,01    | »                               | 99,94          | »                             | 9,6            | 253                      | 9,4           | 25                   | 25              |
| Huile de palme, Lagos.            | orange           | de violette       | dure, granuleuse  | 0,71 | »       | »                               | 99,21          | »                             | 26,6           | 190                      | 26,6          | 30-32                | 49              |
| Huile de palme, Popotogo. . . . . | orange           | de violette       | molle, granuleuse | 0,21 | »       | »                               | 99,73          | »                             | 48,1           | 202                      | 61,6          | 28-30                | 48-49           |
| Huile de coton, blanchie. . . . . | jaune d'or       | faible, caractér. | huileuse          | »    | »       | »                               | 100,00         | »                             | 0,2            | 196                      | 108,4         | »                    | 36,5            |
| Huile de lin, d'Azow .            | jaune foncé      | faible, caractér. | huileuse          | 0,01 | »       | »                               | 99,99          | 1,01 (solide)                 | 1,0            | 190                      | 172,1         | »                    | 15-24,5         |

*Tableau III. — Graisses minérales et huiles de résine*

| Désignation  | Couleur                               | Odeur              | Consistance      | Indice d'iode | Densité à 15° C. | Observation  |
|--|---------------------------------------|--------------------|------------------|---------------|------------------|--|
| Vaseline . . . . .   | blanche                               | inodore            | onctueuse        | »             | »                | Tous ces produits étaient exempts d'eau, d'acide et de matière saponifiable. |
| Vaseline épurée . . . . .                                      | jaune                                 | inodore            | onctueuse        | 16,6          | »                |  |
| Vaseline brute . . . . .                                       | jaune clair                           | faible de goudron  | onctueuse        | 10,9          | »                |  |
| Vaseline . . . . .   | jaune foncé                           | inodore            | onctueuse        | 10,0          | »                |  |
| Huile de vaseline . . . . .                                    | jaune, faible fluorescence verte      | faible de goudron  | huileuse         | 19,0          | 0,8965           |  |
| Huile de vaseline pour cuir (1 <sup>re</sup> qualité). . . . . | jaune d'or fluorescence verte         | inodore            | huileuse épaisse | 10,4          | 0,9088           |  |
| Huile de vaseline pour cuir (2 <sup>e</sup> qualité). . . . .  | jaune foncé, forte fluorescence verte | faible de goudron  | huileuse épaisse | 16,0          | 0,9098           |  |
| Huile russe pour cuir (huile de Bakou). . . . .                | jaune foncé, fluorescence bleue       | faible de goudron  | huileuse épaisse | 9,2           | 0,9047           |  |
| Huile de résine. . . . .                                       | jaune foncé, fluorescence violette    | faible de créosote | huileuse épaisse | 69,3          | 0,9790           |  |

Pour les trois dernières graisses de la table I (deux suints de laine et un mélange de suint et d'huile de foie) nous ferons observer que les teneurs en cholestérine ne sont qu'approximatives par suite de l'insuffisance du mode de dosage employé. Les acides gras montrèrent dans les trois cas la structure cireuse, non cristalline qui caractérise les acides gras du suint. Comme point de fusion on a adopté pour la graisse et les acides gras le point d'ascension de la graisse dans le tube capillaire ouvert des deux bouts. Ce point n'est pas d'une grande rigueur, car il peut donner lieu à une erreur de  $1^{\circ}$ . Les deux matières deviennent d'abord diaphanes à mesure que la température s'élève; mais à partir de ce moment celle-ci doit encore s'élever de  $3-7^{\circ}$  pour liquéfier la matière au point qu'elle soit chassée dans le haut du tube.

VALEUR DU SUINT ET DES AUTRES GRAISSES DE LAINE POUR  
L'INDUSTRIE DU CUIR

Pour apprécier la valeur du suint pour l'industrie du cuir, on manque encore de données expérimentales suffisantes. D'après Eitner il existe deux qualités de suint : l'une qui pénètre bien dans le cuir et qu'on emploie pour le nourrir; l'autre qui ne pénètre pas dans le cuir, mais y reste simplement adhérente comme enduit. Cette propriété doit être attribuée, selon toute apparence, à la présence d'une importante proportion de savon.

Il existe une différence essentielle entre le suint distillé et le suint non distillé <sup>(1)</sup>. Le premier contient beaucoup plus d'acides gras libres et d'hydrocarbures que le second, qui sont dus à la décomposition de la matière pendant la distillation.

(1) LEWKOWITSCH. — *Journ. Soc. chem. Ind.* t. XI, p. 134, a trouvé dans le suint distillé 54,91 % d'acides gras et 34,54 % d'hydrocarbures.

Actuellement, le suint n'a que peu d'importance dans l'industrie du cuir ; on l'emploie de préférence pour falsifier le dégras, de même que le suif. Cependant, ses propriétés particulières, telles que son émulsivité avec l'eau, sa résistance à l'oxygène de l'air (il ne rancit pas) et peut-être aussi la structure amorphe de ses acides gras devront lui assurer des emplois variés. En Amérique, il est employé sous le nom de dégras dans l'industrie du cuir.

Tableau IV. —

| Désignation des Huiles                          | Couleur                         | Odeur                      | Consistance | Densité à 15° | Insaponifiable<br>P. % |
|---|---------------------------------|----------------------------|-------------|---------------|------------------------|
| H. de foie de requin, claire                    | jaune d'or, faible fluorescence | désagréable                | huileuse    | 0,9202        | 0,25                   |
| H. de foie du Groenland jaune pâle (de requin). | rouge-brune                     | désagréable                | huileuse    | 0,9222        | 0,26                   |
| H. de foie de requin, jaune pâle.               | jaune-brune                     | désagréable                | huileuse    | 0,9262        | 0,26 cristallise       |
| H. de foie de requin, brune-claire.             | brune foncée fluorescente       | âcre, désagréable          | huileuse    | 0,9253        | 1,56                   |
| H. de foie de requin, brune-claire.             | brune foncée                    | âcre, désagréable          | huileuse    | 0,9249        | 0,15                   |
| H. de foie brune.                               | brune foncée                    | désagréable                | huileuse    | 0,9298        | 1,83                   |
| H. de foie pâle.                                | brune                           | âcre                       | huileuse    | 0,9263        | 0,52                   |
| H. de foie de Norvège.                          | brune foncée                    | âcre, désagréable          | huileuse    | 0,9273        | 0,69 cristallise       |
| H. de f. des 3 couronnes <sup>(1)</sup>         | brune noire                     | âcre, de foie              | tenace      | 0,9570        | 2,87                   |
| H. de foie claire.                              | jaune d'or                      | analogue à celle de requin | huileuse    | 0,9252        | 0,23                   |
| H. de foie brune.                               | brune                           | analogue à celle de requin | huileuse    | 0,9268        | 0,27                   |
| H. de foie blanche, Terre-Neuve.                | jaune                           | très faible                | huileuse    | 0,9257        | 0,20 cristallise       |
| H. de f. médicin <sup>le</sup> blonde.          | jaune-claire                    | faible                     | huileuse    | 0,9260        | 0,40 cristallise       |
| H. de foie médicinale de Norvège.               | jaune                           | faible                     | huileuse    | 0,9258        | 0,30 cristallise       |
| H. de foie blanche.                             | jaune foncée                    | d'huile de foie pure       | huileuse    | 0,9266        | 0,47 cristallise       |
| H. de foie brune.                               | jaune foncée                    | désagréable                | huileuse    | 0,9258        | 2,74                   |
| H. de f. brune de Norvège.                      | jaune foncée                    | désagréable                | huileuse    | 0,9254        | 0,67                   |
| H. de foie jaune pâle de dorsch.                | jaune foncée                    | faible                     | huileuse    | 0,9259        | 0,31 cristallise       |
| H. de foie rougeâtre trouble du Japon.          | brune, trouble                  | forte                      | huileuse    | 0,9319        | 0,41 cristallise       |
| H. de foie blonde-rougeâtre du Japon.           | rouge-brune                     | âcre                       | huileuse    | 0,9384        | 0,31 cristallise       |
| H. de foie brune-claire d'Espagne.              | brune foncée                    | âcre                       | huileuse    | 0,9348        | 0,27 cristallise       |

(1) Contient en outre 0,30 d'eau et 0,03 de cendres.

*Huiles de foie.*

| Cholestérine<br>p. o/o | Oxyacides<br>p. o/o | Indice d'acide | Indice de<br>saponification | Indice d'huile | Consistance et couleur<br>des acides gras          | Point de fusion<br>des<br>acides gras |
|------------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|----------------|--|---------------------------------------|
| 0,19                   | 0,34                | 13,2           | 192,0                       | 160,0          | Jaune, crist. mou.                                 | 28-31° C.                             |
| 0,09                   | 0,52                | 25,2           | 193,4                       | 144,0          | Jaune. Liquide épais particulièrement cristallisé. | 24                                    |
| 0,16                   | 0,82                | 14,8           | 185,3                       | 159,0          | Jaune. Liquide épais partiellement cristallisé.    | 27                                    |
| 1,08                   | 0,31                | 3,1            | 191,3                       | 151,5          | Brunâtre, le reste comme ci-dessus.                | 24                                    |
| ( <sup>1</sup> )       | 0,51                | 19,8           | 188,0                       | 89,1           | Jaune-brun, cristalline, liquide épais.            | 24                                    |
| 1,20                   | 1,23                | 53,6           | 186,0                       | 142,6          | Brun foncé. Liquide épais, cristallin.             | 26,5                                  |
| 0,38                   | 0,27                | 13,4           | 185,1                       | 151,7          | Jaune foncé. Liquide épais, cristallin.            | 28,5                                  |
| 0,44                   | 0,50                | 33,6           | 194,8                       | 123,4          | Jaune-brun. Liquide épais, cristallin.             | 26                                    |
| ?                      | 0,72                | 55,4           | 178,0                       | 144,0          | Mat. visqu. brune, quelquefois crist.              | ?                                     |
| 0,20                   | 0,74                | 15,7           | 187,5                       | 148,5          | Liquide jaune épais, cristallin.                   | 26                                    |
| 0,10                   | 0,48                | 17,0           | 139,4                       | 127,0          | Liquide jaune-brun, épais, cristallin.             | 27,5                                  |
| 0,20                   | 0,18                | 1,3            | 198,4                       | 158,2          | Liquide jaune clair, épais, cristallin.            | 28                                    |
| 0,40                   | »                   | 5,0            | 187,2                       | 157,2          | Liquide jaune, épais, cristallin.                  | 28                                    |
| 0,17                   | 0,25                | 14,5           | 188,0                       | 158,7          | Liquide jaune foncé, épais, crist. fins.           | 24                                    |
| 0,26                   | 0,26                | 13,3           | 190,0                       | 151,2          | Liquide jaune foncé, quelquefois cristallin.       | 30                                    |
| ?                      | 1,85                | 56,8           | 192,0                       | 130,1          | Matière jaune-brune, onctueuse.                    | 25                                    |
| 0,10                   | 0,43                | 39,2           | 188,0                       | 146,6          | Liquide jaune-brun, épais, cristallin.             | 26                                    |
| 0,20                   | 0,15                | 13,0           | 188,8                       | 154,9          | Liquide jaune foncé, épais, cristallin.            | 28                                    |
| 0,20                   | 0,87                | 22,4           | 194,6                       | 165,3          | Masse solide jaune, cristalline.                   | 34-38                                 |
| 0,16                   | 0,64                | 9,8            | 194,1                       | 169,8          | Masse molle, jaune foncé, cristalline.             | 26-33,5                               |
| 0,10                   | 1,10                | 2,2            | 196,8                       | 188,2          | Masse molle, crist. fins.                          | 33-37,5                               |

(<sup>1</sup>) Réaction particulièrement qualitative.

Relativement à la *graisse de cheval*, signalons les recherches récentes d'Amthor et de Zinke <sup>(1)</sup>.

Pour les *suiifs*, abstraction faite de la recherche des falsifications, le point de fusion seul a de l'importance au point de vue de ses différents emplois. L'influence nuisible des acides gras libres sur l'exsudation (acide stéarique) du cuir sur lequel on l'applique est encore trop peu connue pour qu'on puisse fixer une teneur maximum en acides gras libres au delà de laquelle le suif doit être considéré comme inutilisable.

Le *suif de mouton* exsude plus facilement que celui de bœuf, par suite de la facilité avec laquelle cristallisent ses acides gras <sup>(2)</sup>. En dehors du suif de mouton, on trouve encore dans le commerce du suif de chèvre et de bouc <sup>(3)</sup> dont les acides gras, en se solidifiant, prennent une forme presque amorphe ; ce suif serait donc ici un des meilleurs, malgré son prix plus faible.

Les tanneurs chargent souvent les chimistes de décider si un suif de bœuf est mélangé de suif de mouton. Il est malheureusement impossible, en l'état actuel de la science, de résoudre cette question par suite de la grande ressemblance entre ces deux graisses et des variations qu'on trouve dans la composition de chacune d'elles.

La falsification du suif avec les huiles minérales est facile à déceler ; par suite même elle est assez rare.

Depuis quelque temps on emploie avec succès, outre les suiifs ci-dessus, le *suif raffiné de poisson* <sup>(4)</sup>.

Parmi les matières grasses d'origine végétale, l'*huile de lin* est une de celles qui a été employée dans l'industrie du

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, t. XXXI, p. 382. — *Chem. Ztg.*, t. XVI, p. 792, voir page 109 du présent ouvrage.

(2) EITNER. — *Der Gerber*, 1886, p. 270. La cristallisation et, par suite, l'exsudation des acides gras serait évitée par une addition de graisse minérale et d'huile minérale.

(3) BENEDIKT. — *Analyse der Fette*, 1892, p. 419.

(4) EITNER. — *Der Gerber*, 1894, p. 121.

cuir. Comme l'a démontré Fahrion <sup>(1)</sup>, on peut obtenir avec cette huile du cuir chamoisé et une matière grasse analogue au dégras, riche en oxyacides, excellente pour enduire le cuir.

Comme graisses minérales (Table III) on emploie les *huiles de vaseline*, pour enduire le cuir soit seules, soit mélangées avec les graisses animales ; il est probable qu'on trouvera dans la suite de nouvelles applications de ce genre pour la vaseline et la paraffine.

La première condition que doivent remplir les *graisses minérales* est d'être exemptes d'acide sulfurique provenant des procédés employés pour leur épuration. D'après Simand, pour juger de la valeur des huiles de vaseline, il faut déterminer leur densité qui ne doit pas être inférieure à 0,900, les huiles moins denses étant exposées à exsuder du cuir pendant sa conservation. Un artifice souvent employé pour augmenter la faible densité de certaines huiles consiste à y dissoudre de la paraffine ; mais dans ces sortes de produits, elle se précipite de nouveau lorsqu'elle est en proportion un peu importante, dès qu'on les expose à une température de — 10° C. pendant 1–2 heures. La fluorescence, ainsi que la couleur de l'huile, si elle n'est pas trop foncée, sont sans influence sur la couleur du cuir.

Les *huiles de résine* ne sont pas employées par l'industrie du cuir à cause de leur odeur désagréable. Mais, quand elles sont convenablement raffinées et exemptes d'acide, elles peuvent être employées au même titre que celles de vaseline.

Signalons en terminant les analyses d'huile de phoque exécutées par Chapman et Rolfe <sup>(2)</sup> qui ont trouvé les chiffres suivants : Densité 0,9226 à 0,9258 ; indice d'acide 19,04 à 19,60 ; indice de saponification 186 à 194,6 ; in-

<sup>(1)</sup> *D. Gerberzeitung*, 1892.

<sup>(2)</sup> *Chem. News*, t. LXX, p. 1.



dice d'iode 129,5 à 141; indice de Reichert-Meissl 0,13 à 0,45; point de fusion des acides gras 22 à 23° C.

B. Weiss <sup>(1)</sup> a déterminé l'indice d'acétyle de différentes huiles de foie, qui fournirent les chiffres de 11,6 à 66,3.

#### L'ACTION DES HUILES DE FOIE

L'action des huiles de foie sur la peau et sur le cuir est double : elles agissent à la fois comme matières grasses et comme matières tannantes.

D'après Fahrion, les propriétés tannantes de ces huiles sont dues à ce fait que les acides gras non saturés <sup>(2)</sup> se transforment d'abord en oxyacides et que ceux-ci se combinent ensuite avec la fibre animale et la transforment en cuir. Une condition qui paraît être essentielle est que ces acides exercent leur action à l'état naissant, car Fahrion n'a pu obtenir un tannage satisfaisant avec du dégras provenant d'huiles de foie dans lesquelles les combinaisons non saturées étaient déjà oxydées partiellement ou totalement. Or, comme l'indice d'iode donne la mesure de la teneur en acides gras non saturés des huiles de foie et, par suite, de son oxydabilité, il renseigne directement sur le pouvoir tannant de ces huiles. Eitner a remarqué que l'huile de dorsch fournit un très bon tannage, celle de phoque un tannage moyen et celle de requin un tannage médiocre.

Dans les chamoiseries on ajoute à l'huile de phoque de l'huile de baleine pour ralentir le tannage. Ce fait concorde entièrement avec la dépendance du pouvoir tannant de l'indice d'iode; les indices d'iode des huiles de foie de dorsch et de phoque sont compris entre 120 et 160, tandis que ceux

<sup>(1)</sup> *Der Gerber*, 1889, p. 193.

<sup>(2)</sup> *Chem. Ztg*, 1893, 684. Il s'agirait ici surtout de l'acide jécorique  $C^{18}H^{30}O^2$ .

des huiles de baleine et de dauphin sont inférieurs à 100 <sup>(1)</sup>. On ne possède pas de renseignements sur l'absorption d'iode de l'huile de requin.

De même on a trouvé une certaine corrélation entre l'indice d'iode des huiles de foie et leur propriété à exsuder du cuir. D'après les expériences de Fahrion, les taches résineuses qui se produisent sur le cuir sont riches en oxyacides gras ; ce sont donc principalement les combinaisons non saturées qui constituent les éléments actifs de ce phénomène. Conformément à ce fait, on a remarqué que les huiles de foie à indice d'iode élevé (150 à 190) s'exsudent beaucoup plus que celles à indice moins élevé (voir plus loin nos renseignements sur le *dé gras*).

Les indices d'iode et de saponification des huiles de foie, leur densité ou le point de fusion de leurs acides gras ne peuvent guère renseigner sur leur origine, même quand on se trouve en présence de produits frais et purs ; car ces facteurs peuvent se modifier considérablement en très peu de temps par suite des transformations que subissent ces huiles, surtout par oxydation et polymérisation de leurs combinaisons non saturées, non seulement pendant leur conservation, mais même en cours de fabrication (ébullition). Ainsi, par exemple, l'indice d'iode diminue à mesure que l'oxydation augmente ; la densité diminue également. On peut encore moins se baser sur les réactions colorantes que donnent les huiles de foie avec les acides azotique, sulfurique et phosphorique, le chlorure de zinc, etc., pour juger de leur origine, car ces réactions sont causées par la cholestérine, le lipochrome et autres mélanges éventuels.

Les huiles de foie se distinguent des autres par une den-

(1) D'après MOORE, *Journ. amer. chem. Soc.*, 1889, p. 11 et 155 ; BENEDIKT, *Analyse der Fett*, 1892, p. 367 : huile de baleine 80,9 ; huile de dauphin, 76,8 à 99,5. Benedikt donne pour l'huile de phoque 91 à 95, tandis que dans ses analyses, l'auteur n'a trouvé qu'une seule fois moins de 120, savoir 89,1.

sité plus grande et par un point de fusion plus élevé des acides gras ; mais, ces caractéristiques étant basées sur leur forte teneur en stéarine et palmitine font défaut dans les huiles qui ont été dépouillées de ces deux composants solides par cristallisation à basse température.

Pour le tanneur, du reste, la question d'origine des huiles de foie est chose secondaire ; en général, ce qu'il demande à l'analyse, c'est de le renseigner sur l'addition de matières grasses de moindre valeur, sur le pouvoir tannant des huiles et leur tendance à exsuder des cuirs sous forme de résine.

Les seules falsifications consistent à y mélanger des huiles minérales et des huiles de résine. Pour rechercher ces huiles, le moyen le plus simple consiste à déterminer la matière insaponifiable qui, dans les huiles de foie, ne dépasse pas 1 %. Les huiles très foncées en contiennent 2 à 3 %. Fahrion a obtenu des résultats analogues <sup>(1)</sup> ; seules, deux huiles de requin lui ont fourni des teneurs anormales de 4,44 et 5,27 % en insaponifiable.

Mais ce sont là des exceptions ; une teneur supérieure à 3 % en insaponifiable permet de conclure sûrement à une falsification.

L'insaponifiable est constitué le plus souvent par la cholestérine, au moins en partie. Dans certaines huiles de foie, cette substance, après élimination de l'éther de pétrole, reste comme résidu sous forme de petites écailles cristallines, de couleur jaune clair ou jaune foncé, et fond à 100° ; pour d'autres elle se présente sous forme d'une masse cireuse, de consistance sirupeuse, de couleur jaune foncé, plus rarement jaune clair. Mais quoique dans la première de ces catégories d'huiles l'insaponifiable eût l'apparence extérieure et le point de fusion de la cholestérine, l'auteur a soumis l'insaponifiable des unes et des autres à

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1893, p. 140.

l'acétylation dans un verre à expériences, puis il l'a fait cristalliser dans l'alcool. Après une seule cristallisation dans ce dissolvant on obtint, sauf dans deux cas, une substance floconneuse, cristalline. Recueillie sur des petits filtres, elle fut lavée avec quelques gouttes d'alcool, puis dissoute dans l'éther, la solution fut évaporée sur un verre de montre et, sur le résidu pesé (supposé être de l'acétate de cholestéryle), on a calculé la teneur en cholestérine.

Les chiffres trouvés sont consignés dans le tableau V; ils n'expriment pas la teneur réelle en cholestérine (voir *Dosage de la cholestérine*); ils indiquent seulement sa présence. Les matières acétylées, saponifiées avec de la potasse alcoolique, donnèrent toutes sans exception et avec une précision remarquable la réaction de la cholestérine indiquée par Salkowski. Comme on n'a opéré que sur de très faibles quantités de matière, on a fait la saponification avec 5 centimètres cubes de potasse alcoolique qu'on ajouta à la matière pesée, réunie sur un verre de montre; on l'évapora ensuite au bain-marie. Les éléments liquides de l'insaponifiable sont évidemment des hydrocarbures formés par décomposition partielle des huiles de foie pendant l'ébullition <sup>(1)</sup>.

#### ANALYSE DU DÉGRAS PAR LA MÉTHODE AMÉRICAINE

MM. E. Hopkinson. L. Coburn et E. Spiller considérant les méthodes usuelles d'analyse comme insuffisantes, ont imaginé la méthode suivante, qui a tout au moins le mérite de l'originalité.

Ils se servent d'un tube à essais de 60 à 80 millimètres de long et 13 à 20 millimètres de section, muni d'une petite

<sup>(1)</sup> Cf. E. DIECKHOFF, La formation des hydrocarbures et les éléments non saturés des huiles de foie. *Dingler. polyt. J.*, 1893, t. CCLXXXVII, p. 41.

ouverture à sa partie inférieure. Ce tube fut d'abord garni d'une couche de coton hydrophile sur lequel on plaça une capsule confectionnée avec du papier-filtre exempt de cendre, de 12 centimètres de diamètre. L'intérieur de cette capsule fut rempli de bouts de papier filtre enroulés, exempt de cendres ; ensuite on y introduisit une petite quantité d'huile de corroirie en faisant en sorte qu'elle fût entièrement absorbée par le papier et ne vint pas saturer la couche de coton. Le tube fut fermé par un tampon de coton et pesé ; la différence entre le tube garni et celui du tube et de sa garniture étant établie, donne la quantité d'huile employée. Le tube fut ensuite placé dans une étuve à eau chaude et de l'air chaud y fut injecté de part en part au moyen d'une pompe. La dessiccation fut très rapide ; la perte de poids donne l'humidité.

Le tube fut placé ensuite dans un extracteur Soxhlet et l'huile extraite au moyen de la benzine (point d'ébullition  $40^{\circ}\text{C}$ ) ; on retrouva dans le tube des fragments de peau, du savon et des cendres. En répétant l'extraction avec de l'alcool, on élimina le savon ; et en calcinant le coton et les papiers à filtrer dans le tube, on obtint les cendres, et par différence les fragments de peau. Les cendres totales se composaient principalement de calcium, de fer, d'alcalis combinés avec de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfurique.

Le dégrasgène fut déterminé par la méthode de F. Jean modifiée par les auteurs. L'huile fut saponifiée, l'alcool et l'éther employés dans la saponification furent éliminés par évaporation, la matière saponifiée fut reprise avec de l'eau et le savon précipité de sa solution chaude avec du sel de cuisine. Le liquide fut refroidi et filtré, et le dégrasgène fut précipité par de l'acide chlorhydrique, recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau et de la benzine, dissous dans de l'alcool et pesé après vaporisation du dissolvant. Il avait un point de fusion dans  $65\text{--}67^{\circ}\text{C}$ .

Les témoins de l'analyse de l'huile furent établis d'après les méthodes usuelles et calculés en huile anhydre, et aussi sous forme de la portion soluble dans la benzine.

La composition moyenne de 12 échantillons fut la suivante :

|  |                          |
|--|--------------------------|
| Cendres totales . . . . .                              | 0,05 à 1,045             |
| Humidité . . . . .                                     | 1,01 à 40,61             |
| Huile, etc., soluble dans la benzine . . . . .         | 56,62 à 96,60            |
| Savon, etc., soluble dans l'alcool . . . . .           | 0,68 à 8,81              |
| Fragments de peau . . . .                              | 0,15 à 2,99              |
| Cendre insoluble dans la benzine et l'alcool . . . .   | 0,06 à 0,47              |
| Dégrasgène calculé sur l'huile anhydre . . . . .       | 1,09 à 26,44             |
| Insaponifiable . . . . .                               | 0,37 à 24,62             |
| KOH total employé pour 1 gr. d'huile anhydre . . . . . | 214,13 mg.               |
| Acide minéral neutralisé par KOH . . . . .             | 1,13 à 91,51 mg. par gr. |
| Acide total . . . . .                                  | 33,78 à 125,77 mg.       |
| Indice Reichert-Meissl . . .                           | 1,74 à 5,07              |
| Indice d'iode . . . . .                                | 38,37 à 78,32            |

Les auteurs concluent que, en dépit des grandes variations qu'on observe dans l'huile de corroirie et qui sont dues à la diversité des huiles employées et au genre de traitement auquel elles sont soumises, on peut aisément distinguer cette huile des autres par une analyse complète comme ci-dessus.

#### OBSERVATIONS SUR LA NATURE DU DÉGRAS

Le mot dégras est un nom collectif qui désigne les graisses de composition très variable employées pour le traitement des cuirs, et dont la base commune est une émulsion d'huile de foie oxydée et d'eau. Suivant le mode de fabrication employé, on distingue trois genres de dégras

savoir : 1° le dégras fabriqué d'après le procédé français ; 2° le dégras de corroirie et 3° le dégras artificiel <sup>(1)</sup>.

Le dégras fabriqué d'après le procédé français se trouve dans le commerce sous les noms de moellon, moellon de chamoiserie, moellon pur, et n'est autre chose qu'une émulsion aqueuse de l'huile de foie oxydée par le procédé de tannage à l'huile (chamoisage) telle qu'on l'obtient par expression des peaux chamoisées, préalablement trempées dans l'eau. Ce produit de *première torse* accuse une teneur très élevée en oxyacides gras (dégrasgène). Son odeur caractéristique, presque aromatique parfois, ne rappelle que de loin l'huile de foie employée. Un artifice auquel on a souvent recours consiste à imprégner de nouveau d'huile les cuirs achevés et pressés afin d'obtenir une nouvelle quantité de dégras ; il est clair que ce second produit est moins riche en oxyacides. Mais, quand la chamoiserie perdit son importance première, elle ne put plus suffire à couvrir la demande de dégras ; on fut alors amené à le préparer dans des fabriques spéciales en se basant sur les opérations du chamoisage et en employant des peaux de qualité inférieure, telles que celles de buffle, de mouton, de chèvre qu'on imprégnait d'huile à plusieurs reprises et qu'on mettait ensuite sous presse quand l'oxydation était assez avancée. Le dégras qu'on trouve actuellement dans le commerce est préparé en grande partie d'après ce procédé.

A la suite des recherches de Fahrion <sup>(2)</sup> qui ont démontré que les éléments actifs du dégras, les dégrasgènes, sont des oxyacides non azotés, formés par l'oxydation des acides gras non saturés de l'huile de foie, et que leur formation ne doit pas être attribuée spécialement à l'action

(1) Comme nous l'avons déjà fait observer, le suint de laine est également désigné en Amérique sous le nom de dégras.

(2) *D. Gerberzeitung* 1892, n° 33 et suiv. Fahrion a obtenu également du dégras en employant du tricot de coton à la place des peaux d'animaux.

spécifique des fibres de la peau, mais à la fine division de l'huile qui favorise l'action de l'oxygène sur le corps gras, on a essayé d'oxyder les huiles de foie par d'autres moyens. A cet effet, on a injecté de l'air sous pression à travers la masse d'huile de foie chauffée, avec ou sans eau. Un autre procédé consiste à pulvériser finement l'huile de foie et à la mélanger intimement avec de l'air chaud dans des chambres; le dégras d'une fabrique, qui produit des oxyacides gras d'après ce procédé, a un indice d'iode très élevé, ce qui permet de présumer qu'il est obtenu par le mélange d'oxyacides gras avec des huiles de foie.

Les graisses pour le traitement du cuir, fabriquées par d'autres moyens que le chamoisage, sont mises dans le commerce sous les noms de dégras artificiel, huile de foie oxydée, graisse émulsionnée pour cuir et autres désignations analogues. L'analyse chimique ne parvient pas à les distinguer des dégras proprement dits. D'ailleurs, on ne possède pas encore assez de documents pour se prononcer sur leur valeur, ni pour apprécier les résultats qu'ils fournissent dans le traitement du cuir. Leur constitution chimique et physique permet de supposer qu'ils donnent les mêmes résultats que le dégras de chamoisage, et l'agitation soulevée à leur rencontre peut être considérée comme une manœuvre purement commerciale.

Les produits désignés sous le nom de *dégras de mégisserie* se distinguent de ceux que nous venons de décrire par une teneur plus forte en eau et en cendres qui permet de les distinguer aisément des autres; en outre, on y trouve souvent une grande proportion de savon, de débris de peau, en sorte que l'analyse chimique peut avec certitude désigner les dégras de mégisserie comme tels. Ces derniers contiennent 20-40 % d'eau, environ 3 % de cendres, et autant de savon et de débris de peaux <sup>(1)</sup>; dans les autres dégras, par contre,

(1) Cf. les analyses de F. Simand. *Der Gerber* 1890 p. 254.



la teneur en eau dépasse rarement 20%, les cendres et les débris de peaux ne représentent que quelques millièmes et le savon fait presque complètement défaut<sup>(1)</sup>.

Cette différence de composition du dégras de mégisserie provient du second mode de fabrication de ce produit, c'est-à-dire du procédé allemand. Ce procédé consiste à tremper les peaux dans des solutions tièdes de potasse pour en éliminer la matière grasse en excès ; en les tordant ensuite on obtient la matière grasse émulsionnée comme dégras blanc. Si on ajoute à celui-ci de l'acide sulfurique, il s'en sépare une couche de graisse gluante qui, lavée à l'eau, constitue le dégras de mégisserie. Le liquide séparé de la graisse contient encore un peu de matière grasse ; il constitue un liquide trouble, jaune gris clair, peu épais, d'une odeur nauséabonde rappelant vaguement celle de l'huile de foie, à réaction alcaline. L'analyse de ce sous-produit a fourni les résultats suivants :

|  |         |
|--|---------|
| Eau . . . . .                                      | 96,63 % |
| Matière grasse . . . . .                           | 1,29 »  |
| Acides gras combinés sous forme de savon . . . . . | 1,44 »  |
| Cendre . . . . .                                   | 0,60 »  |
|  | <hr/>   |
|  | 99,96 % |

La cendre contenait :

|                             |          |
|-----------------------------|----------|
| SO <sub>3</sub> . . . . .   | 4,06 %   |
| Cl . . . . .                | trace    |
| CaO . . . . .               | 13,25 »  |
| MgO . . . . .               | 1,52 »   |
| Na <sub>2</sub> O . . . . . | 81,17 »  |
|                             | <hr/>    |
|                             | 100,00 % |

Un autre dégras de mégisserie était analogue et de peu de valeur. Il constituait un liquide trouble, jaune bru-

(1) Il peut se former des traces de savon calcaire par la combinaison des acides avec des traces de chaux retenue par les peaux à la suite du traitement à l'eau de chaux ; le savon est alors entraîné avec la matière grasse par la pression à laquelle sont soumises les peaux.

nâtre, alcalin, à odeur de pourri, dont la composition était la suivante :

|   |           |
|---|-----------|
| Eau . . . . .                           | 95,62 °/o |
| Matière grasse . . . . .                | 1,82 »    |
| Acides gras combinés en savon . . . . . | 2,14 »    |
| Cendre . . . . .                        | 0,41 »    |
|   | <hr/>     |
|   | 99,99 °/o |

Les cendres contenaient :

|                             |                  |
|-----------------------------|------------------|
| SiO <sub>2</sub> . . . . .  | 0,60 °/o (sable) |
| SO <sub>3</sub> . . . . .   | 7,96 »           |
| CaO . . . . .               | 10,50 »          |
| MgO . . . . .               | 0,45 »           |
| Na <sub>2</sub> O . . . . . | 80,49 »          |
|                             | <hr/>            |
|                             | 100,00 °/o       |

En résumé, l'action proprement dite exercée par le dégras sur les cuirs doit être attribuée aux trois facteurs suivants :

1° La parfaite émulsion de la graisse avec l'eau, qui a pour effet de la diviser finement et de favoriser sa pénétration dans le cuir mouillé. La formation de l'émulsion à son tour est favorisée par la présence des oxyacides gras <sup>(1)</sup>.

2° Les éléments non oxydés ni polymérisés de l'huile, qui produisent sur le cuir une sorte de tannage complémentaire et lui donnent sa souplesse.

3° L'action des éléments oxydés de la graisse (oxyacides et leurs combinaisons) qui, absorbés mécaniquement par le cuir, lui donnent le toucher doux et moelleux.

A cette opinion de Fahrion relative à l'action purement mécanique du dégrasgène vient s'en opposer une autre qui attribue précisément au dégrasgène une action tannante

<sup>(1)</sup> Les oxyacides gras possèdent à un haut degré la propriété de former avec l'eau des émulsions durables.

rémanente. Mais, les partisans de cette seconde manière de voir ne s'appuient que sur une observation unique de Simand <sup>(1)</sup>. Cet auteur traita des morceaux de cuir avec du moellon dont il avait déterminé la teneur en oxyacides : au bout de six semaines la graisse non combinée par le cuir fut extraite avec de l'éther de pétrole, d'où l'on a déduit la quantité de graisse absorbée et sa teneur en oxyacides. On a trouvé ainsi que 66 % de la matière grasse retenue par le cuir se composaient d'oxyacides. Mais ce fait ne prouve nullement que ce sont spécialement les dégrasgènes préexistants dans la matière grasse qui ont été retenus par le cuir, car pendant les six semaines qui se sont écoulées entre le traitement du cuir par la graisse il s'est incontestablement produit une nouvelle oxydation du moellon, ce qui permet de mettre en doute le rapport qu'on a établi entre la quantité de matière grasse employée et celle de dégrasgène retenu par le cuir.

Autrefois, pour juger de la qualité du dégras on se basait exclusivement sur sa teneur en oxyacides ; un dégras de bonne qualité devait contenir 20 % d'eau et au minimum 12 % d'oxyacides, sans parler bien entendu de ses éléments ordinaires.

Mais Fahrion a attiré l'attention sur d'autres éléments essentiels du dégras ; sa teneur en oxyacides augmente avec la durée de contact de l'huile de foie avec les peaux, en même temps que sa teneur en éléments azotés empruntés au cuir, ce qui lui donne une consistance sirupeuse ou gélatineuse et fait qu'il pénètre moins facilement dans le cuir. Ce fait a pour effet de diminuer jusqu'à un certain point la qualité du dégras ; il s'ensuit qu'on ne doit pas se baser uniquement sur sa teneur en oxyacides pour apprécier sa qualité.

En outre, un dégras de bonne qualité ne doit pas contenir

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1891.

plus de 25 % d'acides gras libres, calculés en acide oléique sur la matière grasse anhydre ; s'il en contient davantage, une grande partie des acides gras solides, ne pouvant pénétrer dans le cuir, est perdue pour le tannage.

Comme la tendance à exsuder du cuir augmente pour le dégras et pour l'huile de foie avec leur teneur en combinaisons non saturées, le dégras, pour être de bonne qualité ne doit en contenir qu'une certaine quantité qu'on détermine au moyen de l'indice d'iode. Fahrion dit que cet indice, déterminé sur la graisse anhydre, ne doit pas dépasser 100.

Dans la pratique, le dégras, composé exclusivement d'huile de foie oxydée et d'eau, reçoit le plus souvent une addition de suif. Se conformant à cet usage, beaucoup de fabricants mettent dans le commerce du dégras additionné de suif. Ce mélange ne porte aucun préjudice aux acheteurs, à condition que les graisses aient été convenablement mélangées et que, par suite d'un travail défectueux, le suif ne se précipite pas sous forme de grumeaux, car dans ce cas il ne pénétrerait pas dans le cuir.

La valeur commerciale du dégras est bien plus diminuée par le mélange d'huile minérale et de suint de laine, et comme à cette diminution correspond rarement une diminution du prix de vente, l'acheteur en subit un préjudice réel. Eitner a souvent attiré l'attention sur ce fait que les dégras <sup>(1)</sup> de fabrication française, préférés comme étant les meilleurs, sont souvent falsifiés par une addition d'huile minérale et de suint de laine. Ainsi, les dégras de cette catégorie, analysés au laboratoire de Tharand, contenaient tous, à l'exception d'un seul, de l'huile minérale et, en partie aussi, du suint de laine.

Les dégras nos 1, 2, 3, 6 et 7 (tableau V) sont remar-

<sup>(1)</sup> Le dégras peut contenir naturellement de faibles quantités de suint lorsqu'on emploie des peaux de mouton pour la fabrication.

| Numéros           | Désignation                                 | Couleur          | Odeur                     | Consistance                                  | Eau   | Cendre |
|-------------------|---|------------------|---------------------------|--|-------|--------|
| 1                 | Dé gras de chamoiserie pour cuir de chèvre. | jaune brune      | d'huile de foie           | liq. épais, granuleux en partie précipité    | 13,31 | 0,32   |
| 2                 | Dé gras de chamoiserie pour cuir de cheval. | jaune brune      | faible d'huile de foie    | liquide épais                                | 10,05 | 0,18   |
| 3                 | Dé gras de chamoiserie pour cuir.           | jaune brune      | d'huile de foie           | liquide épais                                | 10,24 | 0,28   |
| 4                 | Dé gras de chamoiserie.                     | jaune brune      | faible d'huile de foie    | liq. dil., se sép. rap. en h. et graisse bl. | 8,49  | 0,06   |
| 5                 | Dé gras.                                    | jaune brune      | d'huile de foie de requin | liquide épais                                | 17,33 | 0,27   |
| 6                 | Moellon de chamoiserie.                     | jaune brun foncé | d'huile de foie           | granuleuse                                   | 10,59 | 0,20   |
| 7                 | Moellon de chamoiserie.                     | brune            | faible d'huile de foie    | liquide épais, granuleux                     | 4,53  | 0,70   |
| 8                 | Moellon pur.                                | jaune d'ocre     | faible d'huile de foie    | liquide très épais                           | 18,45 | 0,07   |
| 9                 | Moellon de buffle.                          | jaune sale       | âcre                      | liquide                                      | 19,88 | 0,03   |
| 10                | Moellon dé gras 1 <sup>re</sup> qualité.    | jaune brune      | d'huile de foie           | liquide dilué                                | 11,65 | 0,63   |
| 11                | Huile de foie oxydée.                       | jaune brune      | d'huile de foie           | liq. tenant en susp. de la graisse           | 10,43 | 0,50   |
| 12                | Graisse émuls. et oxydée.                   | jaune brun clair | faible d'huile de foie    | liquide épais                                | 7,45  | 0,41   |
| 13 <sup>(1)</sup> | Dé gras.                                    | jaune brune      | faible d'huile de foie    | liquide gluant                               | 13,88 | 0,14   |
| 14                | Dé gras pour cuir verni.                    | jaune brune      | faible d'huile de foie    | liquide dilué                                | 14,16 | 0,58   |
| 15                | Dé gras pour cuir verni.                    | jaune brune      | faible d'huile de foie    | liquide dilué                                | 25,46 | 0,07   |
| 16                | Dé gras pour cuir verni.                    | jaune brune      | faible d'huile de foie    | liquide épais                                | 18,79 | 0,46   |
| 17                | Dé gras-moellon.                            | jaune brune      | faible d'huile de foie    | liquide épais                                | 15,79 | 0,05   |
| 18                | Dé gras.                                    | jaune grise      | faible d'huile de foie    | séparé                                       | 7,59  | 0,26   |
| 19                | Moellon de mouton.                          | jaune brune      | faible                    | liquide épais                                | 15,49 | 0,31   |
| 20                | Dé gras moellon.                            | jaune brune      | faible                    | liquide                                      | 14,29 | 0,28   |
| 21                | Dé gras.                                    | jaune brune      | désagréable               | liquide épais                                | 20,37 | 0,08   |
| 22                | Dé gras.                                    | jaune foncée     | d'huile de foie           | liquide assez épais                          | 30,29 | 0,25   |
|                   | Mat. grasse d'un dé gras de mégisserie.     | brune foncée     | rance                     | liq. épais contenant des cristaux            | *     | *      |

(1) Nos 13 à 22 : Produits de fabrication française.

## Analyses de dégras

| Insoluble<br>dans l'éther<br>de pétrole | Matière<br>grasse | Matière<br>grasse insa-<br>ponifiable | Cholestérine | Oxyacides | Dans la graisse anhydre |                        |                  | Consistance<br>et<br>couleur<br>des acides gras | Point<br>de fusion<br>des<br>acides gras | Observations               |
|---|-------------------|---------------------------------------|--------------|-----------|-------------------------|------------------------|------------------|---|--|----------------------------|
|   |                   |                                       |              |           | Indice<br>d'acide       | Indice<br>de<br>sapon. | Indice<br>d'iode |   |  |                            |
| 0,31                                    | 86,06             | 3,09<br>liquide                       | 0,98         | 11,03     | 108,0                   | 185,8                  | 69,0             | »   | 30° C.                                   |                            |
| 0,24                                    | 89,53             | 3,40<br>liquide                       | 1,80         | 14,13     | 119,0                   | 188,0                  | 52,8             | »   | 29-29,5                                  |                            |
| 0,28                                    | 89,20             | 1,00<br>liquide                       | 0,87         | 1,49      | 104,0                   | 181,8                  | 70,7             | »   | 24-31                                    |                            |
| 0,31                                    | 91,14             | 0,91<br>liquide                       | 0,76         | 9,25      | 34,5                    | 208,5                  | 106,0            | »   | 20-28,5                                  |                            |
| 0,14                                    | 82,26             | 2,51<br>solide                        | 1,86         | 0,95      | 29,2                    | 206,0                  | 122,0            | »   | 33                                       |                            |
| 0,10                                    | 89,11             | 3,09<br>sirupeux                      | 1,09         | 10,93     | 112,0                   | 181,2                  | 63,9             | »   | 29,5                                     |                            |
| 0,04                                    | 97,73             | 1,85<br>sirupeux                      | 1,07         | 16,17     | 112,0                   | 170,0                  | 62,5             | »   | 29-30                                    |                            |
| 0,09                                    | 81,39             | 2,04<br>liquide                       | 1,68         | 11,65     | 25,7                    | 215,5                  | 89,1             | »   | 33-31                                    |                            |
| 0,46                                    | 79,63             | 0,45<br>crist.                        | 0,32         | 1,46      | 47,4                    | 214,0                  | 115,0            | »   | 26                                       |                            |
| 0,98                                    | 86,74             | 3,27<br>sirupeux                      | 0,87         | 2,01      | 17,4                    | 196,7                  | 126,0            | »   | 20-26                                    |                            |
| 0,21                                    | 88,86             | 1,44<br>liquide                       | 0,78         | 1,61      | 17,0                    | 192,3                  | 129,0            | »   | 29                                       |                            |
| 0,08                                    | 92,06             | 2,72<br>sirupeux                      | 0,98         | 9,74      | 17,0                    | 196,3                  | 107,8            | »   | 29,5-31                                  |                            |
| 0,22                                    | 86,76             | 40,56<br>liquide                      | 0,04         | 4,06      | 35,0                    | 99,8                   | 52,9             | »   | 23-24                                    |                            |
| 0,97                                    | 84,29             | 18,27<br>gluant                       | 0,25         | 3,73      | 32,4                    | 137,4                  | 80,6             | »   | 36-43                                    | contient du<br>suint       |
| 1,25                                    | 73,22             | 14,29<br>sirupeux                     | 0,43         | 5,99      | 33,0                    | 206,4                  | 101,8            | »   | 25-28                                    |                            |
| 0,31                                    | 80,44             | 23,61<br>liquide                      | ?            | 5,83      | 31,0                    | 135,4                  | 72,3             | »   | 32,5-36                                  | contient prob.<br>du suint |
| 0,22                                    | 83,94             | 28,09<br>liquide                      | ?            | 1,84      | 40,5                    | 113,2                  | 72,1             | »   | 29,5-34                                  | contient prob.<br>du suint |
| 0,38                                    | 91,77             | 33,12<br>liquide                      | ?            | 3,39      | 39,7                    | 93,0                   | 49,9             | »   | 39,5-44,5                                | contient prob.<br>du suint |
| 0,74                                    | 82,46             | 8,49<br>sirupeux                      | 0,18         | 5,51      | 39,4                    | 194,0                  | 104,5            | »   | 31                                       | contient du<br>suint       |
| 0,38                                    | 85,04             | 14,08                                 | ?            | 4,96      | 38,4                    | 180,0                  | 102,0            | »   | 32,5                                     |                            |
| 0,45                                    | 79,10             | 40,28                                 | ?            | 2,95      | 24,0                    | 86,0                   | 49,5             | »   | 26-32                                    |                            |
| 0,22                                    | 69,24             | 2,23<br>liquide                       | ?            | 6,55      | 54,6                    | 201,0                  | 90,0             | »   | 24-29                                    |                            |
| »                                       | 100               | 0,71<br>sirupeux                      | ?            | 16,84     | 71,3                    | 234,0                  | 61,0             | »   | 35-35,5                                  |                            |

quables par l'élévation de leur indice d'iode ; plusieurs d'entre eux proviennent d'une même fabrique. Comme suite à la remarque faite par Fahrion, il eût été intéressant de faire des recherches sur l'action exercée sur les cuirs par les dégras à 52,38 et 59,82 % d'acides gras libres ; mais ici encore on manque d'observations tirées de la pratique.

De temps en temps surgissent, sous des noms ronflants, des préparations soi-disant destinées à remplacer avantageusement les dégras ; mais, d'après leur composition révélée par l'analyse chimique, ces produits sont le plus souvent sans valeur ou même dangereux. Il suffit de citer l'huile de foie consistante, mélange d'huile de vaseline et d'huile de foie saponifiée, et la corroïne, mélange émulsionné d'huile de vaseline et de suint de laine.

Bien que les prix des matières grasses pour l'industrie du cuir varient considérablement, il n'est pas sans intérêt d'en donner l'énumération.

Prix approximatifs par 100 kilogrammes :

|   |               |
|---|---------------|
| Suif d'Australie . . . . .  | 68,75 à 71,25 |
| Suif de bœuf (1 <sup>re</sup> qualité) . . . . .                        | 69,00 à 75,00 |
| Suif de bœuf (2 <sup>e</sup> qualité) . . . . .                         | 65,00 à 72,50 |
| Saïndoux de qualité médiocre . . . . .                                  | 60,00 à 62,50 |
| Huile de coco, Cochîn . . . . .   | 70            |
| Huile de coco, Ceylan . . . . .   | 65            |
| Huile de coco, Hambourg . . . . .                                       | 60            |
| Huile de noix de palme . . . . .  | 55            |
| Huile de palme, de Lagos . . . . .                                      | 60            |
| Huile de palme, de Popotogo . . . . .                                   | 58            |
| Huile de coton . . . . .  | 52,00 à 58    |
| Huile de lin . . . . .  | 75,00 à 80    |
| Huile minérale . . . . .  | 20            |
| Huile russe pour cuir . . . . .   | 48,50 à 52    |
| Huile de vaseline 1 <sup>re</sup> qualité . . . . .                     | 60,00 à 62,50 |
| Graisse de vaseline pour cuir . . . . .                                 | 62,50 à 67,50 |
| Huile de foie de pression, jaune clair . . . . .                        | 55,00         |
| Huile de foie de pression, brun clair . . . . .                         | 55,00         |
| Huile de foie de pression, blonde . . . . .                             | 56,50         |
| Huile de foie de pression, des 3 couronnes . . . . .                    | 54,50         |
| Huile de foie de pression, brune . . . . .                              | 55,50         |
| Huile de foie de dorsch, brune clair . . . . .                          | 70,50         |
| Huile de foie médicinale de Terre-Neuve,<br>trouble rougeâtre . . . . . | 63,75         |

|   |       |
|---|-------|
| Huile de foie de baleine, brune . . . .                           | 36,00 |
| Huile de foie de baleine, rougeâtre. . .                          | 40,00 |
| Dé gras (d'huile de foie et de suif) suivant<br>qualité . . . . . | 66,00 |
| Huile de foie oxydée . . . . .                                    | 70,00 |
| Matière grasse émulsionnée et oxydée . .                          | 68,00 |



## CHAPITRE IX

### ANALYSE DES HUILES ET DES GRAISSES

---

#### OBSERVATIONS GÉNÉRALES

Jusqu'à une date relativement récente, l'ensemble des procédés d'analyse des huiles consistait simplement en un certain nombre de réactions colorées produites sur les huiles par différents produits chimiques. Ces procédés sont le plus souvent empiriques, et dans le plus grand nombre de cas on ignore la cause des phénomènes observés. On ne tarda pas à se convaincre de l'insuffisance de ces méthodes pour les exigences du commerce et de l'industrie des corps gras. Aussi, depuis une vingtaine d'années, on a vu surgir une foule de méthodes nouvelles pour l'analyse de certaines huiles, notamment pour le contrôle de la pureté des huiles d'olives. Parmi ces méthodes, il y en a très peu qui aient été retenues par les chimistes compétents en la matière. Nous ne nous y arrêterons donc pas davantage.

Actuellement, les procédés appliqués par ces derniers dans l'analyse des corps gras appartiennent à trois types différents :

Les premiers sont basés sur l'observation des phénomènes de coloration que les huiles sont susceptibles de

produire quand on les met en contact avec des réactifs convenablement choisis.

Les seconds comprennent l'ensemble des déterminations physiques, telles que : densité, point de congélation et de fusion, indice de réfraction, solubilité dans certains liquides organiques, etc.

Enfin, l'analyse immédiate quantitative et qualitative constitue le troisième type.

Bien que les résultats fournis par l'application des différents procédés ne présentent pas le même degré d'importance, il est souvent indispensable de les employer concurremment pour arriver à se faire une opinion sur la nature de produits d'origine inconnue, ou sur leur degré de pureté (G. Halphen).

Nous nous bornerons donc à la description des propriétés chimiques et physiques des huiles, telles qu'elles ont été définies par nos grands spécialistes en la matière <sup>(1)</sup>.

**Préparation de l'échantillon.** — La première chose à faire avant de procéder à l'analyse est de rendre l'échantillon parfaitement homogène. On procède comme suit d'après M. Halphen <sup>(2)</sup> : On mélange la matière à examiner en la transvasant à deux ou trois reprises d'un vase dans un autre, 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

<sup>(1)</sup> Nous avons puisé pour la rédaction de cette partie de notre ouvrage dans les travaux de MM. F. Jean (*Chimie analytique des matières grasses*, Paris, 1892), Muntz, Durand et Milliau (*Bulletin du Ministère de l'agriculture*, 1895) et nous avons fait de larges emprunts à l'excellent travail publié par M. G. Halphen, sous-directeur du laboratoire du Ministère du Commerce (*Revue de Chimie pure et appliquée*, 1901, nos 6, 9 et 10 pp. 153, 239, 272.)

<sup>(2)</sup> G. HALPHEN. — *Loc. cit.*

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 8 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 souvent 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 de l'eau qui provient d'un embouteillage dans des récipients imparfaitement desséchés. Un repos prolongé permet de rendre facilement à l'huile sa limpidité, mais on en sépare plus facilement l'eau et les matières étrangères en la filtrant sur un grand filtre à plis. La filtration qui s'effectue lentement fournit un produit absolument limpide. Quant aux matières grasses solides, elles doivent être fondues à une température aussi basse que possible et être conservées à l'état de fusion tout le temps utile pour assurer la séparation totale de la matière grasse rendue homogène par agitation ; on en 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'acidité, 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*, dans lequel se trouvent ou 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  $1/2$  volume d'alcool à  $90^{\circ}$ , et on prolonge l'ébullition pendant deux ou trois minutes. Au bout de ce temps, on retire du bain-marie, on agite vivement, puis on verse le tout dans un entonnoir à robinet autour duquel serpente un tuyau de 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 ce traitement on ne parvient pas à rendre au produit altéré ses propriétés primitives, 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 leurs transformations, ont engendré les acides gras libres dont la présence a été constatée.

Quand la matière grasse essayée est une substance siccative, il faut, de plus, en séparer les oxyacides. A cet effet, on traite l'huile par une quantité suffisante d'éther de pétrole (entièrement distillable à  $75^{\circ}$  C.) 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.

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

**Saponification des huiles et préparation des acides gras.**  
— Au cours des opérations que nous décrirons plus loin, on

aura souvent à opérer la saponification des huiles soumises à l'analyse, soit pour en extraire les acides gras à l'état pâteux, soit pour les obtenir fondus et hydratés.

Nous allons donc décrire, une fois pour toutes, les bases de l'opération d'après M. Halphen (1).

*Saponification.* — Dans les laboratoires on effectue la saponification par l'emploi d'un alcali; mais le mode d'emploi varie et donne lieu à quatre procédés différents :

- |                    |   |
|--------------------|---|
| A. Procédé à froid | { Emploi d'une solution aqueuse de potasse.<br>{ Emploi d'une solution alcoolique de potasse et<br>d'éther de pétrole (méthode Henriques).  |
| B. Procédé à chaud | { Emploi d'une solution aqueuse de potasse ou de soude<br>en présence d'alcool (procédé Dalican).<br>{ Emploi d'une solution alcoolique de potasse (mé-<br>thode de Köttstorfer). |

La saponification à froid par la potasse aqueuse n'est avantageuse que dans des cas particuliers, notamment quand on se propose de déterminer la teneur du produit en 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.

**Préparation des acides gras.** — Dans une capsule en tôle ou en fonte émaillée de 1 litre 500 de capacité, on introduit 50 grammes de matière grasse grossièrement pesée. On chauffe sur une toute petite flamme en agitant constam-

(1) G. HALPHEN. — *Loc. cit.*

ment avec un thermomètre, jusqu'à ce que celui-ci accuse une température de  $120^{\circ}$  C. 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  $36^{\circ}$  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 en agitant sans cesse pour prévenir les débordements, 60 centimètres cubes d'acide sulfurique à  $25^{\circ}$  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 de 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 l'on abandonne en un lieu chaud, par exemple sur la plaque d'un bain-marie, jusqu'à limpidité 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 les praticiens opèrent toujours en présence de l'air.

#### CONSTANTES PHYSIQUES

**Détermination de la densité.** — La détermination de la densité doit être la première opération à faire dans l'analyse d'une huile. C'est une indication indispensable autant qu'utile pour le contrôle de la pureté ; mais, il ne faut pas perdre de vue que la densité d'une même espèce d'huile peut varier dans des limites assez étendues suivant l'âge de l'huile, sa provenance, son acidité, l'époque de la récolte des graisses, le mode de fabrication, etc.

La densité peut être prise par les densimètres au moyen d'une balance aérothermique, ou par la méthode du flacon. Quel que soit le procédé adopté, on aura soin de n'opérer que sur échantillon homogène, sec et exempt de bulles d'air, préparé suivant les indications que nous avons données plus haut.

*1° Emploi des densimètres.* — M. Halphen <sup>(1)</sup> donne à ce sujet les indications suivantes : si la matière à examiner est normalement liquide à la température ordinaire, on la placera dans une éprouvette assez large pour que le densimètre puisse s'y 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° C., où seront également des instruments destinés à la prise de densité. Les huiles étant, en effet, mauvais conducteurs de la chaleur, ne se mettent que lentement en équilibre de température avec le milieu extérieur ; or, pour pouvoir évaluer leur densité à la température de 15° C. il est nécessaire

(1) *Loc. cit.*

d'effectuer une correction basée sur l'écart de température existant entre celle de l'huile au moment de la température normale de 15° C. 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.

Quoique 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° C. 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 ci-dessous.

*Tableau des corrections <sup>(1)</sup> à faire subir pour une différence de 1° C.*

|                             |          |
|-----------------------------|----------|
| Huile de noisette . . . . . | 0,000620 |
| Huile de sésame . . . . .   | 0,000624 |
| Huile d'olive . . . . .     | 0,000629 |

<sup>(1)</sup> P. S. GIRARD. — *Monit. Scient.*, 1889, p. 949.



|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| Huile de coton . . . . .        | 0,000629 |
| Huile de lin . . . . .          | 0,000649 |
| Huile de ricin . . . . .        | 0,000653 |
| Huile d'arachide . . . . .      | 0,000655 |
| Huile de colza . . . . .        | 0,000687 |
| Huile d'œillette. . . . .       | 0,000695 |
| Huile d'amandes douces. . . . . | 0,000695 |
| Huile d'abricot . . . . .       | 0,000696 |
| Huile de faine . . . . .        | 0,000710 |
| Huile de noix . . . . .         | 0,000739 |
| Huile de chènevis. . . . .      | 0,000825 |

Lorsque la matière à examiner est solide, il faut d'abord l'amener à l'état de fusion, et la conserver à une 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° C., et on néglige la correction qui peut être attribuable à cet écart de température. Mais, comme il faut, pour que l'appareil ait assez de sensibilité, employer un volume assez considérable du produit et que les corps gras sont mauvais conducteurs de la chaleur, cette opération est assez longue et exige de l'attention.

On a reproché aux méthodes basées sur l'emploi du densimètre d'utiliser des densimètres 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 international 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 aérothermique. Celle de Dalican 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 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 placer à volonté l'un des trois cavaliers de dimensions différentes représentant, l'un les décigrammes, l'autre les centigrammes et le troisième les milligrammes. Ces cavaliers sont parfois remplacés par un curseur.

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 s'assure que la pointe extrême du fléau est bien exactement en face de la pointe fixe ; s'il en était au-

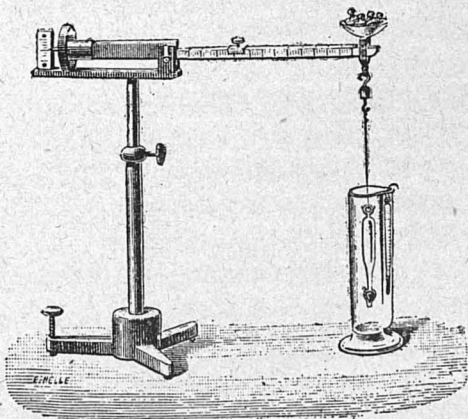


Fig. 21. — Balance de Dalican (modèle Collot).

trement, 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 du verre, on l'amène sous la balance et on immerge le flotteur. Im-

médiatement 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 nous avons parlé, le plus gros cavalier, en le mettant d'abord sur la division 8, puis, si cela est insuffisant, sur la division 9. Ce poids est généralement insuffisant; il faut alors essayer de placer, entre le premier cavalier, le second qui représente les centigrammes 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 devait 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 troisième 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. On abandonne au repos pendant au moins 5 minutes, afin de s'assurer que l'équilibre est bien obtenu.

Il peut arriver que, pour parfaire l'équilibre, on soit obligé de placer le dernier cavalier entre 2 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 le numéro 9, celui des centigrammes l'encoche n° 2 et celui des milligrammes 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 0,921 et 0,922 et dont on évaluerait approximativement l'importance par l'écart existant entre lui et les 2 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 opérant exactement comme dans le cas précédent.

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 physiiciens.

Pour évaluer la densité des corps gras solides à la température ordinaire. M. Archbutt emploie un petit tube de Sprengel, suspendu par ses parties capillaires horizontales dans le col d'un vase en verre contenant de l'eau en vive ébullition. 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 montre qui ferme assez hermétiquement.

On introduit dans le tube de Sprengel chauffé, la matière grasse en fusion, en l'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  $\pi$  trouvé on déduit aisément, connaissant le poids  $P$  du tube vide et son poids  $P'$  quand il est rempli d'eau à 15° C., la densité  $D$  de l'huile. Celle-ci est :

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

Le tableau suivant donne la densité des principales huiles végétales et animales ; on y a joint celle d'un certain nombre de graisses et d'acides gras retirés de ces graisses ou huiles.

*Tableau des densités des huiles et graisses à + 15°*

| Huiles végétales                  |                                    | Densités       |         |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------------|---------|
| Huile de ricin . . . . .          |                                    | 0,964 à 0,960  |         |
| » de croton . . . . .             |                                    | 0,9437         |         |
| » de lin . . . . .                |                                    | 0,935          | 0,930   |
| » de chanvre (chènevis) . . . . . |                                    | 0,931          | 0,925   |
| » d'œillette . . . . .            |                                    | 0,927          | 0,924   |
| » de cameline . . . . .           |                                    | 0,926          |         |
| » de noix . . . . .               |                                    | 0,926          | 0,925   |
| » de tournesol . . . . .          |                                    | 0,926          | 0,924   |
| » de coton . . . . .              |                                    | 0,926          | 0,921   |
| » de sésame . . . . .             |                                    | 0,924          | 0,921   |
| » de maïs . . . . .               |                                    | 0,9216         |         |
| » d'amande douce . . . . .        |                                    | 0,920          | à 0,917 |
| » de faine . . . . .              |                                    | 0,920          |         |
| » d'abricot . . . . .             |                                    | 0,9185         |         |
| » d'arachide . . . . .            |                                    | 0,920          | 0,916   |
| » de moutarde . . . . .           |                                    | 0,920          | 0,914   |
| » d'olive . . . . .               |                                    | 0,9196         | 0,915   |
| » de noisette . . . . .           |                                    | 0,917          |         |
| » de colza . . . . .              |                                    | 0,917          | 0,914   |
| » de navette . . . . .            |                                    | 0,917          | 0,914   |
| Huiles animales                   |                                    | Densités       |         |
| de 0,965 à<br>0,921               | Huile de sardine . . . . .         | 0,933          | à 0,925 |
|                                   | » de poisson . . . . .             | 0,932          | 0,929   |
|                                   | » de morue . . . . .               | 0,930          | 0,923   |
|                                   | » de baleine . . . . .             | 0,930          | 0,926   |
|                                   | » de phoque . . . . .              | 0,929          | 0,924   |
| de 0,920 à<br>0,914               | Huile de pieds de mouton . . . . . | 0,9187         |         |
|                                   | » de cheval . . . . .              | 0,917          |         |
|                                   | » de suif . . . . .                | 0,916          |         |
|                                   | » d'os . . . . .                   | 0,916          | à 0,914 |
|                                   | » de pieds de bœuf . . . . .       | 0,916          | 0,914   |
| au-dessous<br>de 0,914            | » de lard . . . . .                | 0,915          |         |
|                                   | Huile de foie de requin . . . . .  | 0,9121 à 0,917 |         |
|                                   | » de spermacéti. . . . .           | 0,882          | 0,876   |
|                                   | » de baleine à gros nez . . . . .  | 0,880          | 0,876   |

*Table des densités des graisses à + 100°*

| Graisses végétales                 | Densités | Graisses animales             | Densités    |
|------------------------------------|----------|-------------------------------|-------------|
| Cire du Japon . . . . .            | 0,873    | Beurre de vache . . . . .     | 0,868-0,865 |
| Huile de noix de palmier . . . . . | 0,886    | Graisse de cheval . . . . .   | 0,861       |
| Huile de coco . . . . .            | 0,863    | Lard-saindoux . . . . .       | 0,861       |
| Beurre de cacao . . . . .          | 0,857    | Suif, oléomargarine . . . . . | 0,860       |
| Beurre de palme . . . . .          | 0,857    | Butérine . . . . .            | 0,859       |

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.

*Densités à 100° C. des acides gras retirés  
des huiles suivantes :*

|                          |                 |
|--------------------------|-----------------|
| Huile de palme . . . . . | 0,8349          |
| » d'olive . . . . .      | 0,8429 à 0,8444 |
| » de navette . . . . .   | 0,8439          |
| » de colza . . . . .     | 0,8464          |
| » d'arachide . . . . .   | 0,8475          |
| » de coton . . . . .     | 0,8494          |
| » de lin . . . . .       | 0,8599          |

**Détermination du pouvoir rotatoire.**

Pour effectuer cette détermination, il faut opérer sur des huiles parfaitement limpides et préalablement décolorées, si c'est nécessaire, par agitation avec du noir animal. Pour les huiles très colorées, il est souvent indispensable de chauffer avec le noir pendant quelque temps vers 50° C. en agitant de temps à autre. Les nombres suivants résultent des déterminations de MM. Bishop, Peters et P. S. Girard.

*Tableau des déviations produites par différentes huiles quand on les examine dans un tube de 20 centimètres de*

longueur au saccharimètre Laurent et à une température voisine de 15° C. Les déviations sont exprimées en degrés saccharimétriques.

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Huile de cameline . . . . . | — 3,0       |
| » de coton . . . . .        | — 1,0       |
| » d'amande douce . . . . .  | — 1,0       |
| » de colza . . . . .        | — 0,8 à 2,0 |
| » de faine . . . . .        | — 0,8       |
| » d'œillette . . . . .      | — 0,7       |
| » de chènevis . . . . .     | — 0,3       |
| » de noisette . . . . .     | — 0,4       |
| » d'arachide . . . . .      | — 0,3       |
| » d'abricot . . . . .       | — 0,0       |
| » de lin . . . . .          | — 0,0       |
| » de noix . . . . .         | — 0,0       |
| » d'olive . . . . .         | + 0,6       |
| » de moutarde . . . . .     | + 3,0       |
| » de sésame . . . . .       | + 3,0 à 9,0 |
| » de navette . . . . .      | + 10,0      |
| » de résine . . . . .       | + 30,0      |
| » de ricin . . . . .        | + 43,0      |
| » de croton . . . . .       | + 46,0      |

**Détermination de l'indice de réfraction.** — La déviation que subit le rayon lumineux en traversant un corps gras liquide peut servir à reconnaître la nature d'une matière grasse et à caractériser sa pureté. L'appareil qui sert à mesurer la déviation est l'oléoréfractomètre combiné spécialement dans ce but par MM. Amagat et F. Jean. Cet appareil, d'un usage assez commode, exprime, non pas l'indice de réfraction vrai, mais une différence de déviation par rapport à une huile type qui est fournie par le constructeur; il présente par contre l'avantage d'être sensible et de permettre à la fois de chauffer et d'apprécier exactement la température du liquide expérimenté. M. Halphen en donne la description suivante <sup>(1)</sup> :

Cet appareil se compose de trois cuves circulaires renfermant : la plus grande de l'eau, l'intermédiaire l'huile type et l'autre la matière à essayer. Ces cuves sont percées de fe-

(1) G. HALPHEN. — *Loc., cit.*

nêtres garnies de glaces disposées de telle sorte que le 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

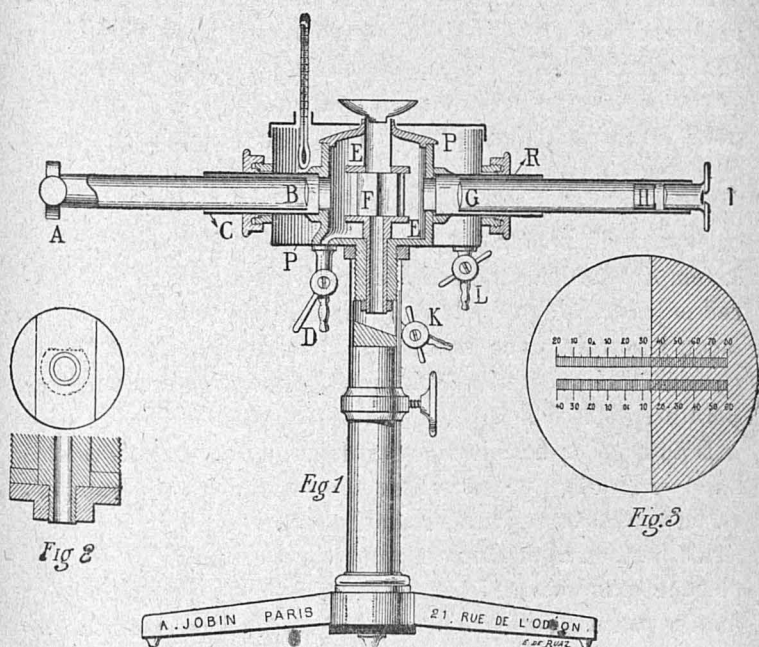


Fig. 22. — Oléoréfractomètre de MM. Amagat et Jean.

A, Collimateur avec volet mobile au moyen de deux vis et verre rouge pour obtenir de la lumière monochromatique. — B, Objectif du collimateur. — C, Tube recevant le collimateur. — P, Cuve du bain-marie et L son robinet de vidange. — E, cuve intérieure pour l'huile type et D son robinet de vidange. — F, Prisme recevant la matière à examiner et K son robinet de vidange. — GHI, Lunette d'observation. — G, Objectif. — H, micromètre divisé. — I, Oculaire. — R, Tube recevant la lunette.

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 com-



mence 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 et 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° C.

D'autre part, on fait chauffer dans une capsule de porcelaine de l'huile type jusqu'à ce que sa température soit 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 placés l'un dans la cuve d'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 dont l'une est 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 exactement 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 43° C. 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 (60-63° C.) et porter à 47-48° C. l'huile à observer avant de l'introduire 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 43° exactement. Au moment de l'observation le thermomètre doit être retiré de la cuve à l'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.

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus :

*Tableau des déviations à l'oléoréfractomètre.*

## I. HUILES (Echelle OA)

| Huiles végétales                  |                                  | Déviations    |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Siccatives                        | Huile de lin . . . . .           | + 48 à + 53   |
|                                   | » de noix . . . . .              | + 35 à + 36   |
|                                   | » de cameline . . . . .          | + 32          |
|                                   | » de chènevis . . . . .          | + 30 à + 32   |
|                                   | » d'œillette . . . . .           | + 29 à + 29,5 |
| Demi-siccatives et non-siccatives | Huile de ravisson . . . . .      | + 25          |
|                                   | » de maïs . . . . .              | + 23          |
|                                   | » de coton . . . . .             | + 20          |
|                                   | » de faine . . . . .             | + 18 à + 16   |
|                                   | » de navette . . . . .           | + 18          |
|                                   | » de colza . . . . .             | + 17 à + 18   |
|                                   | » de sésame . . . . .            | + 17 à + 18   |
|                                   | » d'amande . . . . .             | + 6           |
|                                   | » d'arachide . . . . .           | + 3,5         |
|                                   | » d'olive . . . . .              | + 1 à + 2     |
|                                   | Huile de ricin . . . . .         | + 43 à + 47   |
|                                   | » de croton . . . . .            | + 35 à + 22   |
| Huiles d'animaux                  |                                  | Déviations    |
|                                   | Huile de poisson Japon . . . . . | + 50 à + 53   |
|                                   | » de foie de morue . . . . .     | + 42 à + 53   |
|                                   | » de poisson . . . . .           | + 38          |
|                                   | » de phoque . . . . .            | + 37          |
|                                   | » de foie de requin . . . . .    | + 30 à + 30,5 |
|                                   | » de baleine . . . . .           | + 18 à + 30   |
|                                   | » de pieds de bœuf . . . . .     | + 6 à - 4     |
|                                   | » de pieds de mouton . . . . .   | + 0           |
|                                   | » de cheval . . . . .            | 0 à - 6       |
|                                   | » de lard . . . . .              | - 5 à - 6     |
|                                   | » de suif . . . . .              | - 15          |
|                                   | » de spermacéti . . . . .        | - 17,5        |

## II. GRAISSES (Echelle OB)

|                              |             |
|------------------------------|-------------|
| Margarine de coton . . . . . | + 25        |
| Suif de cheval . . . . .     | - 5         |
| Saindoux . . . . .           | - 12,5      |
| Oléomargarine . . . . .      | - 15 à - 19 |

|  |      |        |
|--|------|--------|
| Suifs (bœuf, veau et mouton) . . . . . | — 16 | à — 20 |
| Margarine barattée. . . . .            | — 16 | à — 18 |
| Beurre de cacao. . . . .               | — 19 |        |
| Beurre de cacao. . . . .               | — 30 |        |
| Huile de palme . . . . .               | — 49 |        |
| Huile de coco alimentaire . . . . .    | — 54 |        |
| Coprah . . . . .                       | — 54 |        |

*Tableau des indices de réfraction des huiles.*

| Huiles végétales                 | Indices         |
|----------------------------------|-----------------|
| Huile de lin . . . . .           | 1,4810 à 1,4835 |
| » d'œillette . . . . .           | 1,4773          |
| » de coton. . . . .              | 1,4745 à 1,4745 |
| » de colza. . . . .              | 1,4735 1,4757   |
| » de navette. . . . .            | 1,4720 1,4732   |
| » de sésame . . . . .            | 1,4746 1,4748   |
| » d'amande . . . . .             | 1,4741          |
| » d'arachide . . . . .           | 1,47315 1,47325 |
| » de noisette. . . . .           | 1,4716          |
| » d'olive . . . . .              | 1,4698 1,47215  |
| » de ricin. . . . .              | 1,4803          |
| Huiles animales                  | Indices         |
| Huile de foie de morue . . . . . | 1,481 à 1,4865  |
| » de poisson . . . . .           | 1,4790          |
| » de phoque . . . . .            | 1,4784          |
| » de foie de requin . . . . .    | 1,4783          |
| » de baleine . . . . .           | 1,4760          |
| » de pieds de bœuf . . . . .     | 1,4730          |
| » de pieds de mouton . . . . .   | 1,47045         |
| » de pieds de cheval . . . . .   | 1,4703 1,47095  |
| » de spermacéti. . . . .         | 1,4675          |

**Détermination du point de congélation des huiles.** — 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, on le reti-

rant 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.

*Tableau des points de congélation des huiles  
d'après différents auteurs.*

| Huiles végétales           |     |                             |
|----------------------------|-----|-----------------------------|
| Huile de lin . . . . .     |     | — 27,5                      |
| » de chanvre. . . . .      |     | — 27,5                      |
| » de noix . . . . .        |     | — 27,5                      |
| » d'œillette . . . . .     |     | — 18,5                      |
| » de cameline . . . . .    |     | — 18,0                      |
| » d'amande douce . . . . . |     | — 18                        |
| » de faine. . . . .        |     | — 18,0                      |
| » d'abricot . . . . .      |     | — 18,0                      |
| » de noisette. . . . .     |     | — 18                        |
| » de chènevis . . . . .    |     | — 15                        |
| » de colza. . . . .        |     | — 6,3                       |
| » de moutarde . . . . .    |     | — 5,0                       |
| » de navette . . . . .     |     | — 4,0                       |
| » d'arachide . . . . .     |     | — 5,0                       |
| » de sésame . . . . .      |     | — 5,0                       |
| » de coton. . . . .        |     | — 2,0                       |
| » d'olive . . . . .        |     | + 2,5                       |
| » de ricin. . . . .        |     | — 17,5                      |
| Huiles d'animaux           |     |                             |
| Marins                     |     | Terrestres                  |
| Huile de poisson . . . .   | — 2 | Huile de pieds de mouton. 0 |
| » de foie de morue . . .   | 0   | » de bœuf. . . . . 0        |
| » de baleine . . . . .     | + 2 | » de cheval . . . . . 0     |
| » de phoque . . . . .      | + 5 | » de lard . . . . . 0       |

**Détermination du point de fusion.** — Cette détermination s'applique aux huiles concrètes à la température ordinaire ; elle est peu employée, en raison des difficultés que présente l'observation et du peu d'importance que présentent les résultats obtenus.

M. Milliau préfère déterminer la température à laquelle fondent les acides gras qu'on retire des huiles et des graisses par saponification et désaponification. D'ailleurs, la plupart des huiles fluides à la température ordinaire donnent des acides gras solides dont on peut déterminer le point de fusion.

Mais ici encore on se heurte à certaines difficultés, parce que les matières sur lesquelles porte l'expérience ne passent pas subitement de l'état solide à l'état liquide, mais graduellement, de sorte que le phénomène est peu marqué ; c'est pourquoi il est préférable de déterminer le point de congélation qui est plus net.

Pour déterminer le point de fusion des acides gras, il faut d'abord préparer ceux-ci comme il a été dit précédemment.

On procède ensuite comme suit <sup>(1)</sup> : les acides gras fondus et parfaitement clairs étant préparés, on introduit dans le vase qui les renferme la pointe d'un tube de verre finement étiré 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 but de faire pénétrer dans le tube une petite colonne d'air qui refoule les acides gras vers la partie supérieure du tube 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 réussisse bien, il faut non seulement

<sup>(1)</sup> G. HALPHEN. — *Loc. cit.*

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.

Comme les acides gras présentent aisément les phénomènes de surfusion, il ne faut donc procéder à la détermination du point de fusion que le lendemain du jour où le tube a été préparé. On opère alors de la manière 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 par 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. Comme l'application de la chaleur se fait généralement sous le gobelet de verre, 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 de suite 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, poursuit M. Halphen, 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 que l'on introduit dans un tube de 15 centimètres de long et 2 centimètres de diamètre, on suspend le tube dans un flacon à l'aide d'un bouchon et l'on introduit dans les acides un thermomètre gradué par dixièmes, le réservoir placé au centre de la matière chaude et liquide. Le thermomètre 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 du tube. 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 tempéra-



ture 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.

*Tableau des points de fusion des acides gras*

*Acides totaux fluides à la température ordinaire (14-15°C)*

| Huiles végétales                              | Huiles animales marines                       |
|---|---|
| Huile de cameline<br>» de noix<br>» d'abricot | Huile de foie de morue<br>» de foie de requin |

*Acides concrets à la température ordinaire*

*Crucifères*

|                           |      |
|---------------------------|------|
| Huile d'amandes . . . . . | + 14 |
| » de navette . . . . .    | + 15 |
| » de moutarde . . . . .   | + 16 |
| » de colza . . . . .      | + 17 |

*Siccatives*

|                            |             |
|----------------------------|-------------|
| Huile d'œillette . . . . . | + 20,5      |
| » de chènevis . . . . .    | + 21        |
| » de lin . . . . .         | + 23        |
| » de faine . . . . .       | + 24        |
| » de noisette . . . . .    | + 25        |
| » d'olive . . . . .        | + 25 à 26,5 |
| » de sésame . . . . .      | + 26 à 31   |
| » d'arachide . . . . .     | + 31        |
| » de coton . . . . .       | + 32 à 38,5 |

*Purgatives (hydroxiles)*

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Huile de ricin . . . . . | + 13   |
| » de croton . . . . .    | + 16,5 |

*Graisses végétales*

|                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| Huile de palmiste . . . . . | + 24      |
| » de coprah . . . . .       | + 25,5    |
| » de coco . . . . .         | + 29      |
| » de palme . . . . .        | + 46 à 47 |

| Huiles animales         |           |                        |      |
|-------------------------|-----------|------------------------|------|
| Terrestres              |           | Marines                |      |
| Huile de pieds de mou-  |           | Huile de spermaceti. . | + 13 |
| ton. . . . .            | + 28 à 30 | » de foie de morue.    |      |
| Huile de pieds de bœuf. | + 29 à 32 | » de foie de requin.   |      |
| » de cheval . . .       | + 36      | » de baleine . . .     | + 27 |
| » de saindoux . .       | + 35      | » de sardine . . .     | + 36 |
| » de beurre . . .       | + 37 à 41 |                        |      |
| » de saindoux . .       | + 40 à 50 |                        |      |

**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 ces déterminations, 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 ou l'autre. 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 de larges mesures 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 :

Dans un petit tube à essais ayant 7 à 8 centimètres de longueur sur 1 centimètre de diamètre, on introduit environ  $1/2$  centimètre cube de graisse filtrée et l'on verse par dessus environ 2 fois son volume d'alcool absolu. On bouche 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 du tube. Une bague de caoutchouc, placée à la partie supérieure de ce tube, en augmente, à cet endroit, le diamètre extérieur. On place ce tube dans un bouchon portant une échancrure latérale qui livre passage à l'air chaud, et 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. Le bouchon et son tube sont disposés 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 d'agiter et on note la température à laquelle le liquide se trouble. Cette température est la température critique de dissolution dans l'alcool absolu.

Lorsque la température critique doit être supérieure à  $70^{\circ}$ , 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 2 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 agite 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 la température qui est la température critique de dissolution. Celle-ci, fixe pour un même corps, varie avec la richesse alcoolique du solvant employé.

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 correction correspondante d'après des données expérimentales.

*Températures critiques de dissolution dans l'alcool  
à 9 % d'eau.*

*Huiles végétales*

|                            |             |
|----------------------------|-------------|
| Huile de chanvre . . . . . | 97°         |
| » de noix. . . . .         | 100,5       |
| » d'œillette . . . . .     | 113         |
| » de coton . . . . .       | 116         |
| » d'amande douce. . . . .  | 119,5       |
| » de sésame. . . . .       | 120,2       |
| » d'olive . . . . .        | 123         |
| » d'arachide. . . . .      | 123         |
| » de colza . . . . .       | 132,5 à 136 |

*Graisses végétales*

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Beurre de coco . . . . . | 71 à 74     |
| Beurre de cacao. . . . . | 125 à 126,5 |

*Graisses animales*

|                            |     |       |
|----------------------------|-----|-------|
| Beurre . . . . .           | 98  | à 102 |
| Suif de mouton . . . . .   | 116 |       |
| Margarine . . . . .        | 122 | à 125 |
| Axonge . . . . .           | 124 |       |
| Suif d'Australie . . . . . | 124 |       |

*Huiles animales*

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| Huile de morue . . . . .  | 111,5 |
| » de spermaceti . . . . . | 117   |

## SATURATION DES ACIDES GRAS

La quantité de soude absorbée par les acides gras fixes est d'autant plus forte que leur poids moléculaire est moins élevé.

Pour faire cette détermination, il suffit de saturer 5 gr. d'acides gras déshydratés (préparés comme il a été dit plus haut) par une liqueur normale de soude caustique, 31 gr.  $\text{Na}^2\text{O}$  pour 1.000 centimètres cubes d'eau.

Les acides gras sont dissous dans l'alcool et l'on se sert de la phénolphtaléine comme indicateur.

Il est bon, pour éviter toute erreur, de verser au préalable dans l'alcool un nombre suffisant de gouttes de liqueur de soude caustique, pour faire virer la phénolphtaléine au rose à peine perceptible. On immerge ensuite dans le liquide les acides gras pesés et placés dans une petite capsule en verre ou en porcelaine, et l'on titre (E. Milliau).

**Détermination du coefficient de solubilité dans l'alcool absolu.** — M. P. S. Girard recommande le procédé suivant : On place dans une fiole d'Erlenmeyer tarée, 1 gramme de l'échantillon et on y ajoute 10 centimètres cubes 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 l'on multiplie par 1.000 pour rapporter à 1.000 d'huile.

Il faut avoir soin de n'opérer que sur des huiles entièrement privées d'acides gras libres, qui sont solubles dans l'alcool, et dès lors influeraient sur les résultats. Pour débarrasser l'huile des acides gras libres, on l'agite pendant une demi-heure environ avec deux fois son poids d'alcool à 95°. On laisse reposer, on soutire et, après trois lavages à l'eau distillée, on chauffe l'huile au bain-marie jusqu'à poids constant. Appliquée aux huiles privées d'acides gras libres, cette méthode peut donner d'utiles indications.

*Solubilité des huiles dans l'alcool absolu (P. S. Girard)*

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| Huile de ricin. . . . .   | soluble |
| » de croton . . . . .     | soluble |
| » de cameline . . . . .   | 78      |
| » de lin . . . . .        | 78      |
| » d'arachide. . . . .     | 66      |
| » de coton . . . . .      | 62      |
| » de chènevis . . . . .   | 53      |
| » d'œillette . . . . .    | 47      |
| » de faine . . . . .      | 44      |
| » de noix. . . . .        | 44      |
| » d'abricot . . . . .     | 43      |
| » de sésame. . . . .      | 41      |
| » d'amande douce. . . . . | 39      |
| » d'olive . . . . .       | 36,43   |
| » de noisette . . . . .   | 33      |
| » de moutarde. . . . .    | 27      |
| » de colza . . . . .      | 20      |
| » de navette. . . . .     | 15      |

*Graisses animales*

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| * <sup>(1)</sup> Beurre. . . . . | 65,4 |
| * Saindoux. . . . .              | 43   |
| * Suif . . . . .                 | 3,15 |

*Huiles animales*

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| Huile de morue . . . . . | 240 |
|--------------------------|-----|

**Dosage des acides libres dans les corps gras**, d'après G. Halphen. — 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.

On 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, le seul que nous examinerons, il y a avantage à employer l'alcool amylique. On introduit dans un vase en verre 20 centimètres cubes d'alcool amylique auxquels on ajoute 5 à 10 gouttes d'eau d'une solution de phtaléine du phénol, puis goutte à goutte une solution alcoolique à  $1/3$  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 colo-

(<sup>1</sup>) Les déterminations qui portent un astérisque ne sont pas de M. Girard, mais de M. Halphen.

ration 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, bien qu'elle puisse être produite par d'autres acides que l'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  $1/3$  normale sature  $282/3000$  d'acide oléique. L'essai étant effectué sur 20 grammes exige N centimètres cubes de cette liqueur ; pour 100 grammes, il en aurait fallu 5 N, et comme 1 centimètre cube représente  $282/3000$  d'acide oléique, il en résulte que l'acidité de 100 grammes du produit essayé est exprimée en acide oléique :

$$5N \times \frac{282}{3000} \quad \text{soit} \quad N \times \frac{282}{1000} = 0,282 N.$$

Les solutions alcooliques d'alcali variant facilement de titre, on ne cherche pas habituellement à avoir des liqueurs qui soient exactement normales à  $1/3$  ; on se contente d'en déterminer la teneur en alcali en les titrant avec une solution déci-normale 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 phtaléine 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 déci-normal, 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  $1/3$ , il aurait fallu en employer 10 centimètres cubes (puisque elle est 2 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 = 10 centimètres cubes de liqueur normale à  $1/3$ , donc  $1 \text{ cm}^3 = \frac{10}{V}$  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, 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 absolument indispensable de reprendre le titre des liqueurs alcooliques chaque fois que l'on procède à des essais effectués à un ou deux jours d'intervalle et *a fortiori* quand le temps écoulé est plus long.

Le procédé pondéral est moins employé : on le pratique en chauffant à 23° 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 pendant 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 de 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 fait que, quand 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 100 trouvé dans l'opération précédente on calcule le vrai poids  $\pi$  par la formule (1) :

$$\frac{20 - P}{p} = \frac{20}{\pi},$$

D'où l'on tire :

$$\pi = \frac{20P}{20 - p}.$$

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

M. Schmidt (2) qui a effectué des dosages comparatifs, a trouvé les nombres suivants :

| Désignation                   | Acidité 0/0          |                   |
|-------------------------------|----------------------|-------------------|
|                               | Méthode volumétrique | Méthode pondérale |
| Huile d'amandes . . . . .     | 0,37                 | 0,28              |
| » d'olive . . . . .           | 0,514                | 0,60              |
| » d'olive acide . . . . .     | 6,83                 | 6,0               |
| » d'olive acide . . . . .     | 9,23                 | 10,15             |
| » de colza indigène . . . . . | 0,85 — 0,90          | 0,65 — 0,9        |
| » de Bombay. . . . .          | 0,75                 | 0,25              |
| » de morue de Dunkerque. .    | 0,677                | 0,422             |

(1) G. HALPHEN. — *Loc. cit.*

(2) *Monit. Scientif.* 1884, 205,

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 ‰.

*Tableau de l'acidité (en acide oléique) des différentes matières grasses (1).*

(1 cm<sup>3</sup> de potasse normale = 0,282 d'acide oléique)

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| Huile d'amande douce. . . . . | 3,3        |
| » d'arachide. . . . .         | 1,7 à 8    |
| » de baleine. . . . .         | 6 à 16,8   |
| » de chènevis. . . . .        | 6 à 13,4   |
| » de colza. . . . .           | 0,6 à 11,6 |
| » de coton blanc. . . . .     | 0,4        |
| » de lin. . . . .             | 1,5 à 2,6  |
| » de maïs. . . . .            | 3          |
| » de (foie de) morue. . . . . | 1,2 à 2,8  |
| » de navette. . . . .         | 3,2        |
| » de noix. . . . .            | 1,8        |
| » d'œillette. . . . .         | 2,8 à 3,7  |
| » d'olive. . . . .            | 1,2 à 5,2  |
| » de phoque. . . . .          | 2,7 à 4,6  |
| » de ravisson. . . . .        | 2,4 à 2,6  |
| » de ricin. . . . .           | 2 à 6,3    |
| » de sésame. . . . .          | 1,4 à 2,0  |
| » de spermaceti. . . . .      | 3,3 à 5,0  |

**Détermination de l'indice de saponification ou nombre de Köttstorfer.** — L'indice de saponification est le nombre qui exprime la quantité de potasse qui peut s'unir aux acides gras éthérifiés contenus dans un gramme 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 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

(1) D'après F. Jean, *Chimie analytique des matières grasses*, Paris, 1892.

d'alcool à 97° centésimaux pour compléter à un litre. On abandonne au repos 2 ou 3 jours pour permettre au carbonate de potasse de se déposer, 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° B. 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. A cet effet, on en prélève 20 centimètres cubes que l'on place dans un vase en verre avec quelques gouttes de phthaléine 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 cubes employés à cet effet. Comme chaque centimètre cube représente 0,036 de KOH, les  $N$  représentent  $N \times 0,036$ , donc 20 centimètres cubes de l'acide équivalent à  $N \times 0,036$  de KOH.

$$1 \text{ c. c. de la solution acide} = \frac{N \times 0,036}{20} = 0,0028 N.$$

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 aisément 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 exactement semblable à celle qui contient la matière grasse, 25 centimètres cubes de la même solution alcoolique de potasse. L'alcali doit, dans les deux

cas, être mesuré avec la plus grande exactitude. 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  $90^{\circ}$  pendant vingt minutes au cours desquelles on remue fréquemment et soigneusement 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 fréquemment que, par le refroidissement, la matière grasse saponifiée se prend en masse ; il suffit alors de la réchauffer doucement 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 étant contenu dans une burette graduée, on le laisse tomber *goutte à goutte* dans le liquide en ayant soin d'agiter continuellement et cela jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse d'un seul coup. Le virage est très 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 23 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  $0^{\text{er}},0028$  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 même matière, il faut diviser le nombre précédent par 5. On a alors pour l'indice de saponification ou nombre de KÖTTSTORFER 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 d'essais ; mais il est bien entendu qu'un seul témoin suffit pour un nombre quelconque de déterminations effectuées en série.

2° La saponification n'a lieu normalement que si la potasse employée est en excès notable ; tout essai dans lequel la neutralisation sera obtenue par une addition d'acide chlorhydrique titré inférieure à 2 centimètres cubes devra être recommencé.

*Equivalent 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 éléments 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  $\text{H}^2\text{O}$   $2 \times 1 + 16 = 18$ . Pour l'acide carbonique il serait  $\text{CO}^2$   $12 + 16 \times 2 = 44$ .

Les acides gras qui composent les matières grasses étant tous monobasiques, c'est-à-dire prenant une molécule de base monovalente pour donner un sel neutre, les quan-

tités centésimales d'alcali, qu'exigeront pour leur neutralisation deux d'entre eux, seront inversement proportionnelles à leurs poids moléculaires. Ainsi, si 120 et 240 sont les poids moléculaires respectifs de deux acides, il faudra le même poids 56 de potasse KOH pour saturer 120 grammes du premier ou 240 grammes du second. Par suite, 1 gramme du premier exigera  $56/120$  de potasse, tandis que 1 gramme du second n'exigera que  $56/240$  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, indépendante de la valeur attribuable à P, donc le poids P sature 56 grammes de potasse, 1 gramme de ces acides sature  $\frac{56}{P}$ . Si maintenant on connaît la quantité A de potasse saturée par 1 gramme d'acides gras, on peut en déduire leur poids moléculaire d'après la formule  $A = \frac{56}{P}$  d'où :

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

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 :

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

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

*Indices de saponification d'après les expériences de  
Köttstorfer, Stoddart, Archbutt et Allen.*

| Huiles                        | Grammes de potasse<br>pour 1000 grammes d'huile<br>ou indice de saponification<br>exprimé en KOH | Equivalent (1)<br>moyen de saturation |
|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| Tripalmitine. . . . .         | 208,8  | 268,67                                |
| Tristéarine . . . . .         | 189,1  | 296,67                                |
| Trioléine . . . . .           | 190,4  | 294,67                                |
| Tributyryne . . . . .         | 557,3  | 100,67                                |
| Huile de croton. . . . .      | 215,6  | »                                     |
| Corps gras du beurre . .      | 221,5 à 233,4  | 247,1                                 |
| Huiles de coco et de palme.   | 270 à 275  | 205                                   |
| Graisse de rôti . . . . .     | 197 à 196,5  | 285,1                                 |
| Lard. . . . .                 | 195,8 à 195,4  | 286,8                                 |
| Suif. . . . .                 | 196,8  | 285,1                                 |
| Graisse de cheval. . . . .    | 199,4  | 281,0                                 |
| Huile de lard . . . . .       | 191 à 196  | 189<br>à 196 } 296,8 à 286,7          |
| » d'olive. . . . .            | 191 à 196  |                                       |
| » de graine de Niger . .      | 189 à 191  |                                       |
| » de graine de coton . .      | 191 à 196,5  |                                       |
| » de graine de lin . . .      | 189 à 195  |                                       |
| » de baleine . . . . .        | 190 à 191  |                                       |
| » de phoque . . . . .         | 191 à 196  | 320 à 301                             |
| Huile de colza et de navette. | 175 à 179  |                                       |
| » de morue. . . . .           | 182 à 187  |                                       |
| » de pilchard . . . . .       | 186 à 187,5  |                                       |
| » de ricin . . . . .          | 176 à 178  | 424 à 430                             |
| Huile de spermaceti . . .     | 130 à 134,4  |                                       |
| » de baleine à gros nez.      | 141,2  |                                       |
| » de requin . . . . .         | 84,5   | 634                                   |

(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.

## DOSAGE DES ACIDES SOLUBLES

Pour effectuer le dosage des acides solubles, on procède exactement comme pour la détermination de l'indice Kötts-



torfer, de telle sorte 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 introduisant 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 phtaléine. 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 Köttstorfer, on continue les affusions d'acide jusqu'à ce qu'on en ait employé exactement un volume V. Par suite, la potasse est entièrement neutralisée, et les acides gras sont mis en liberté. 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 plis. On prélève exactement 50 centimètres cubes du liquide filtré, on les additionne de phtaléine du phénol et on en détermine l'acidité au moyen d'une liqueur aqueuse déci-normale de soude ou de

potasse dont on emploie A centimètres cubes. On exprime l'acidité en acide butyrique en multipliant par 0,527 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 très inférieures à la vérité, mais les nombres obtenus restent comparables à eux-mêmes.

*Acides solubles (d'après M. Planchon)*

| Désignation               | Nombre de cc. de soude $\frac{N}{10}$<br>pour saturer 50 cc. du liquide<br>provenant du traitement<br>de 5 gr. de matière grasse | Exprimés<br>en<br>acide butyrique |
|---------------------------|--|-----------------------------------|
| Beurre de vache. . . . .  | 7,3 à 8,35   | 3,84 à 4,40                       |
| Beurre de coco . . . . .  | 5,5 (un peu variable)  | 2,9                               |
| Oléomargarine . . . . .   | 0,3 à 0,5  | 0,158 à 0,263                     |
| Huiles végétales. . . . . | 0,3 à 0,5  | 0,158 à 0,263                     |

**Détermination des acides volatils, ou indice de Reichert modifié ou indice Reichert-Meissl-Volny.** — Dans une capsule de porcelaine d'une contenance de 100 à 150 centimètres cubes on introduit 5 grammes de matière grasse exactement pesée, 2,5 gr. 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, pour favoriser le départ total de l'alcool dont la présence aurait pour résultat d'éthérifier 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 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 solution renfermant 170 grammes d'acide phosphorique sirupeux par litre, puis de 4 ou 5 grains de pierre ponce. On maintient la fiole bien verticale 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. Pour éviter l'entraînement de petites quantités d'acide minéral, M. Halphen place 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 2 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.

Comme la potasse renferme souvent des carbonates, il est bon de faire en même temps que chaque série d'essais, 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 centi-

mètres 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 de grands filtres 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 déci-normale. 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 aurait été si le titrage avait été effectué sur les 110 centimètres cubes de liquide distillé. Le produit 1,1 A représente l'indice de Reichert modifié.

*Valeurs de l'indice de Reichert pour différents corps gras.*

Nombre de centimètres cubes de lessive alcaline déci-normale nécessaires pour neutraliser les 110 centimètres cubes du liquide distillé provenant du traitement de 5 grammes de matière.

|  |      |      |
|--|------|------|
| Beurre de vache pur. . . . .                 | 26   | à 32 |
| Huile de croton. . . . .                     | 12,1 |      |
| Beurre de coco. . . . .                      | 7,4  | 1,0  |
| Beurre de palme . . . . .                    | 4,8  | 1,0  |
| Oléomargarine . . . . .                      | 3,0  | 0,5  |
| Huiles végétales . . . . .                   | 3,0  | 0,4  |
| Graisse de veau . . . . .                    | 1,0  | 0,5  |
| Suif de bœuf. . . . .                        | 0,2  |      |
| Suif de mouton. . . . .                      | 0,2  |      |
| Saindoux . . . . .                           | 0,0  |      |
| Huiles de poisson (suivant leur acidité) . . | 4    | à 25 |

**Détermination des acides gras fixes ou indice de Hehner.** — M. G. Halphen opère comme suit : 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 quatre 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 16 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, sans agiter, jusqu'à dissolution absolument complète. On verse goutte à goutte 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 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 filtre 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  $\frac{2}{3}$  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  $\frac{1}{2}$  à 2 litres d'eau et, quand ce résultat est atteint, on place l'entonnoir et son contenu sur une fiole d'Erlenmeyer complètement remplie d'eau. De cette façon, les acides gras refroidissent et se solidifient sur le filtre qui, restant humide, ne les laisse pas passer.

On enlève ensuite le filtre et son contenu que l'on place dans un becherglass taré, on porte à l'étuve à 100° pendant huit heures, on laisse refroidir sous un exsiccateur, et on

pèse. On reporte à l'étuve pendant  $1/4$  d'heure et l'on pèse à nouveau pour s'assurer que la dessiccation était complète. L'écart ne doit pas dépasser  $0^{\text{er}},005$ .

Si, du poids trouvé dans cette pesée, on retranche la somme des poids du filtre et du becherglass, on aura le poids des acides gras insolubles fournis par 10 grammes de matière grasse. Ce nombre, multiplié par 10, donne la teneur pour 100 ou indice de Hehner.

*Indice de Hehner de quelques corps gras.*

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

|                            |               |
|----------------------------|---------------|
| Huile de palme . . . . .   | 96,60         |
| » d'œillette . . . . .     | 95,38         |
| » d'arachide . . . . .     | 95,86         |
| » de sésame . . . . .      | 95,86         |
| » de coton . . . . .       | 95,75         |
| » d'olive . . . . .        | 95,43         |
| » de suif . . . . .        | 95,00 à 95,65 |
| » d'axonge . . . . .       | 94,65 à 95,80 |
| Oléo-margarine . . . . .   | 94,60 à 95,60 |
| Graisse de cacao . . . . . | 94,59 à 95,65 |
| Beurre de vache . . . . .  | 87,50         |
|                            | (86,5 à 89,0) |
| Beurre de coco . . . . .   | 86,00 à 87,00 |

**Détermination de l'indice d'iode.** — On peut se proposer ou d'évaluer le nombre de doubles liaisons 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.

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 préférable 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'agira d'huiles siccatives ou d'huiles de poissons, il sera 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 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 oxyacides 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 en 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 24,8 gr. 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, 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.

Toutes ces liqueurs doivent être conservées en flacons bien clos et à l'abri de la lumière. Seule, la solution d'amidon peut rester à la lumière.

Pour l'essai on prendra exactement 0,3 d'huile ou d'acides gras pour les produits siccatifs, et 0,5 pour les substances non siccatives. La pesée s'effectue soit dans un verre de montre taré, soit, comme nous l'avons indiqué, dans une petite nacelle en verre qu'on trouve aujourd'hui chez les verriers <sup>(1)</sup> et qu'on peut fabriquer soi-même en coupant une canne de verre suivant deux génératrices opposées et divisant les deux demi-cylindre 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 300

(1) BREWER, boulevard Saint-Germain, Paris.



centimètres cubes pouvant se boucher à l'émeri, dans lequel on ajoute 15 centimètres cubes de chloroforme destiné à dissoudre le corps gras (pour les matières solides il faut agiter quelque temps). Si, au contraire, la pesée a été effectuée dans un verre de montre, on la chauffe si 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. 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 agite, on bouche le flacon, 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 peut alors verser d'un seul coup 100 centimètres cubes d'eau distillée et agiter pour rendre homogène. Il ne reste plus qu'à titrer l'iode resté libre. 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 grandes 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 colorent la masse en bleu, 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.  $V - N$  repré-

sente, en centimètres cubes d'hyposulfite de soude, l'iode fixé par le corps gras.

Pour titrer l'hyposulfite, on place 1 à 2 centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium et 5 centimètres cubes de la solution d'iodate de potassium dans un vase en verre, contenant 10 centimètres cubes d'eau, on y ajoute exactement 10 centimètres cubes d'une solution déci-normale d'acide sulfurique et qq. cc. 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 déci-normale  $= 0,127$  d'iode, donc 1 centimètre cube d'hyposulfite  $= \frac{0,127}{A}$  d'iode.

La matière grasse en essai dont le poids est P (0,3 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 des indices d'iode des corps gras**  
(Poids d'iode fixé par 100 grammes du corps gras essayé)

| Huiles végétales      |                 | Huiles de poisson      |         | Huiles animales         |         |
|-----------------------|-----------------|------------------------|---------|-------------------------|---------|
| Huile de lin. . . . . | 156-190         | Huile de sardine . . . | 193     | Huile de cheval. . . .  | 87      |
| » de noix . . . . .   | 144             | » de foie de morue. .  | 136-166 | » de pieds de mouton.   | 71      |
| » de chènevis. . . .  | 143             | » de poisson . . . .   | 160-100 | » de pieds de bœuf. .   | 63-72   |
| » de cameline . . . . | 138 à 139,7 (1) | » de phoque . . . .    | 152-145 | » de lard . . . . .     | 61,9    |
| » d'œillette . . . .  | 133-136         |                        |         |                         |         |
| » de tournesol . . .  | 129             |                        |         |                         |         |
| » de maïs . . . . .   | 119-122         | » de baleine . . . .   | 105-116 |                         |         |
| » de coton. . . . .   | 105-109         | » de foie de requin. . | 104,8   |                         |         |
| » de sésame . . . .   | 104-106         |                        |         |                         |         |
| » de faine . . . . .  | 106             |                        |         |                         |         |
| » d'abricot . . . . . | 100             |                        |         |                         |         |
| » de croton . . . . . | 100 à 101       |                        |         |                         |         |
| » de colza . . . . .  | 99-105          |                        |         |                         |         |
| » d'amande douce . .  | 98,1            |                        |         |                         |         |
| » de navette . . . .  | 98-103          |                        |         |                         |         |
| » d'arachide . . . .  | 97-103          |                        |         |                         |         |
| » de moutarde . . .   | 96              |                        |         |                         |         |
| » de noixette . . . . | 87,5            |                        |         |                         |         |
| » d'olive . . . . .   | 79,3-89,5       | » de cachalot . . . .  | 81 à 82 |                         |         |
| » de ricin . . . . .  | 83-84           |                        |         |                         |         |
| » de palme . . . . .  | 133,3           |                        |         |                         |         |
| Margarine de coton .  | 84 à 90         |                        |         | Graisse d'oie. . . . .  | 71,5    |
| Karité. . . . .       | 67,2            |                        |         | Saindoux . . . . .      | 50 à 60 |
| Illipé . . . . .      | 24,9            |                        |         | Oléo-margarine . . . .  | 50      |
| Beurre de cacao . . . | 34 à 37,4       |                        |         | Suifs . . . . .         | 32 à 47 |
| Beurre de coco . . .  | 8,9             |                        |         | Beurre de vache . . . . | 20 à 25 |
| Coprah . . . . .      | 10,0            |                        |         |                         |         |
| Palmiste . . . . .    | 10 à 17,6       |                        |         |                         |         |

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

## CONSTANTES CHIMIQUES

**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 linolique et linoléique 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 de nombres comparatifs obtenus par des procédés aussi simplifiés que possible.

Le procédé suivant donne des résultats exacts : 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 que l'on fait revenir par addition ménagée de potasse alcoolique.

On place d'autre part dans un vase de Bohème 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 de suite 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, ce qui exige parfois 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.

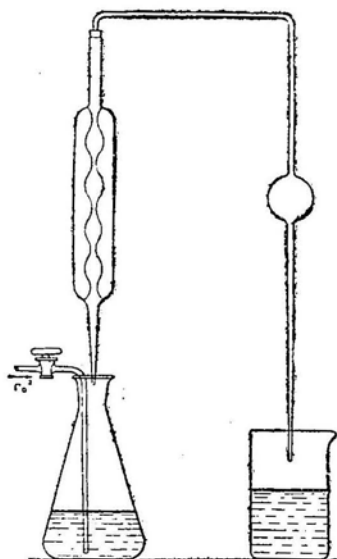


Fig. 23. — Schéma montrant l'extraction dans une atmosphère d'acide carbonique.

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 lavages jusqu'à élimination complète des sels de plomb solubles. Après refroidissement, on enlève avec du papier à filtre les 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 (voyez fig. 23). Dans le second

trou passe un tube de verre descendant presque au fond de la fiole et en relation avec un appareil à acide carbonique. La partie supérieure du réfrigérant porte un long tube descendant muni d'une bouille d'environ 100 centimètres cubes pour obvier à l'absorption d'eau qui résulte de la condensation des va-

peurs 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 soigneusement 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 éteint le feu, on laisse refroidir dans un 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 plus grande partie de la liqueur éthérée limpide et on la reçoit dans un entonnoir à décantation d'environ 200 centimètres cubes, on y ajoute 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 éthérée 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 éthérée 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 éthérée que l'on recueille dans une fiole conique. On relie celle-ci d'une part à un appareil producteur d'acide carbonique et d'autre part à un réfrigérant descendant, puis on la 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. Il ne reste qu'à les aspirer dans un tube effilé et à en peser 0<sup>gr</sup>,3 pour en 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 99,55, il suffira de multiplier par 0,9955, 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.

*Tableau indiquant les proportions centésimales d'acides non saturés (acides liquides), contenus dans quelques corps gras.*

|   | Indice<br>d'iode<br>des<br>glycérides | Indice<br>d'iode<br>des acides<br>totaux | Indice<br>d'iode<br>des acides<br>liquides | Acides<br>liquides<br>o/o |
|---|---------------------------------------|--|--|---------------------------|
| Graisse de coco . . . . .               | 8,4                                   | 8,7                                      | 54,0                                       | 16,0                      |
| Suif de bœuf de Berlin . . . . .        | 38,3                                  | 39,9                                     | 92,2                                       | 43,2                      |
| Suif de mouton de Hongrie . . . . .     | 38,6                                  | 40,2                                     | 92,7                                       | 43,3                      |
| Suif de bœuf d'Australie . . . . .      | 45,2                                  | 47,0                                     | 92,4                                       | 50,8                      |
| Graisse de porc de Berlin . . . . .     | 52,7                                  | 54,9                                     | 96,6                                       | 56,8                      |
| » de Roumanie . . . . .                 | 59,5                                  | 61,9                                     | 96,0                                       | 64,4                      |
| » de Hongrie . . . . .                  | 60,4                                  | 62,9                                     | 96,2                                       | 65,3                      |
| » de Vienne . . . . .                   | 60,9                                  | 63,4                                     | 95,2                                       | 66,5                      |
| » d'Amérique . . . . .                  | 65,4                                  | 68,1                                     | 104,5                                      | 65,1                      |
| Margarine de coton . . . . .            | 84,0                                  | 87,5                                     | 144,5                                      | 60,5                      |
| Huile d'arachide . . . . .              | 98,9                                  | 103                                      | 128,5                                      | 80,0                      |
| » de graine de navette . . . . .        | 101,1                                 | 105,3                                    | 120,7                                      | 87,2                      |
| » de coton blanche anglaise . . . . .   | 106,5                                 | 110,9                                    | 146,8                                      | 75,4                      |
| » de coton jaune du Pérou . . . . .     | 106,8                                 | 111,2                                    | 147,8                                      | 75,9                      |
| » de coton blanche allemande . . . . .  | 107,7                                 | 112,2                                    | 147,1                                      | 75,9                      |
| » de coton jaune d'Amérique . . . . .   | 107,8                                 | 112,2                                    | 147,3                                      | 76,1                      |
| » de coton blanche d'Amérique . . . . . | 108                                   | 112,5                                    | 147,5                                      | 76,2                      |
| » de coton jaune d'Égypte . . . . .     | 108,0                                 | 112,5                                    | 148,2                                      | 75,9                      |
| » de maïs . . . . .                     | 122,0                                 | 127                                      | 140,7                                      | 90,3                      |
| » de palme . . . . .                    | 133,5                                 | 139                                      | 147,5                                      | 94,8                      |

*Tableau des absorptions d'iode des acides totaux et des acides non saturés de quelques huiles d'animaux marins*

| Désignation                             | Des acides totaux | Des acides liquides | Acides liquides 0/0 |
|---|-------------------|---------------------|---------------------|
| Huile de spermaceti . . . . .           | 82,19             | 82,09               | 100                 |
| — de foie de requin . . . . .           | 104,8             | 107,53              | 97,40               |
| — de baleine de Norvège. . . . .        | 115,74            | 130,95              | 88,30               |
| — — — — —                               | 117,17            |                     |                     |
| — de foie de morue du Japon. . . . .    | 136,29            | 155,63              | 87,6                |
| — de phoque de Russie . . . . .         | 137,19            | 150,6               | 91,0                |
| — de foie de morue de Norvège . . . . . | 157,04            | 174,19              | 90,15               |

**Détermination des acides hydroxylés.** — On prépare au moins 60 grammes d'acides gras bien privés d'alcool, 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 filtre sur un filtre en papier sec. 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, du 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, 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 goutte de phthaléine 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 gr. de KOH et que l'acide employé en retour correspondait à p gr. 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 des indices d'acétyle des huiles végétales*

Nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saturer l'acide acétique étherifié par un gramme du corps gras essayé (d'après BENEDIKT)

| Indices d'acétyle          |       |
|----------------------------|-------|
| Huile d'arachide. . . . .  | 3,4   |
| — d'olive . . . . .        | 4,7   |
| — de noisette . . . . .    | 4,9   |
| — d'amande douce . . . . . | 5,8   |
| — de faine . . . . .       | 6,1   |
| — de colza . . . . .       | 6,3   |
| — de moutarde. . . . .     | 6,9   |
| — de noix. . . . .         | 7,5   |
| — de cameline . . . . .    | 7,5   |
| — de chènevis . . . . .    | 7,6   |
| — de lin . . . . .         | 8,5   |
| — de sésame. . . . .       | 11,5  |
| — d'œillette . . . . .     | 13,1  |
| — de coton . . . . .       | 16,6  |
| — de croton. . . . .       | 38,64 |
| — de ricin . . . . .       | 153,4 |

**Détermination des oxyacides totaux.**— On ne l'applique généralement qu'à l'étude des huiles oxydées ; il est basé 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 200 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.

**Détermination de l'insaponifiable.** — Deux cas peuvent se présenter : ou bien on se propose de rechercher s'il n'y a pas eu addition d'hydrocarbures sous formes d'huiles minérales, ou bien on se propose de séparer les matières insaponifiables pour les doser et en examiner la nature.

Dans le premier cas, l'opération peut être réalisée rapidement de la façon suivante :

Dans un flacon dit col droit d'environ 150 centimètres cubes on place 5 grammes de la matière en essai et 70 cen-

timètres 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 la fiole, on l'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 grand filtre à plis, 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 de tétrachlorure en essai, on déduit celui qu'auraient laissé les 70 centimètres cubes de tétrachlorure. Ce nombre multiplié par 20, donne un produit qui n'atteint jamais 2 pour les huiles grasses pures, à l'exception des huiles de spermacéti et de baleine à gros nez.

Dans le second cas, on chauffe au réfrigérant ascendant, pendant une demi-heure, 50 grammes de corps gras et 100 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, 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 distille l'éther, on saponifie à nouveau le résidu par 10 centimètres cubes de lessive alcoolique de potasse, 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.

#### ANALYSE QUANTITATIVE D'UNE HUILE SUPPOSÉE PURE

D'après leurs densités, les huiles peuvent se diviser en quatre classes :

## I. — Huiles de densité inférieure à 0,912

| Huiles végétales | Huiles d'animaux terrestres | Huiles d'animaux marins             |
|------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| »                | »                           | Huile de spermaceti . . 0,876-0,828 |

## II. — Huiles de densité comprise entre 0,912 et 0,920

| Huiles végétales non siccatives |              | Huiles d'animaux          |             |                          |             |
|---------------------------------|--------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
|                                 |              | Terrestres                |             | Marins                   |             |
| Huile de faine . . . .          | 0,920        | Huile de pieds de mouton. | 0,9187      | Huile de baleine . . . . | 0,930-0,926 |
| » d'amande douce . .            | 0,920-0,917  | » de cheval . . . .       | 0,917       | » de foie de requin . .  | 0,917-0,912 |
| » d'abricot . . . .             | 0,9185       | » de pieds de bœuf,       | 0,910-0,914 |                          |             |
| » d'arachide . . . .            | 0,920-0,916  | » de lard . . . .         | 0,915       |                          |             |
| » de noisette . . . .           | 0,917        | » d'os. . . . .           | 0,914-0,916 |                          |             |
| » d'olive . . . .               | 0,915-0,9196 |                           |             |                          |             |
| » de navette . . . .            | 0,914-0,917  |                           |             |                          |             |
| » de colza . . . .              | 0,914-0,917  |                           |             |                          |             |
| » de moutarde . . . .           | 0,914-0,920  |                           |             |                          |             |

### III. — Huiles ayant une densité comprise entre 0,920 et 0,937

| Huiles végétales        |                      | Huiles d'animaux |                          |             |
|-------------------------|----------------------|------------------|--------------------------|-------------|
|                         |                      | Terrestres       | Marins                   |             |
| 1/2 sicc.<br>siccatives | Huile de lin . . .   | Aucune           | Huile de sardine . . .   | 0,933-0,925 |
|                         | » de chanvre . . .   |                  | » de poisson . . .       | 0,932-0,920 |
|                         | » d'œillette . . .   |                  | » de foie de morue . . . | 0,930-0,923 |
|                         | » de cameline . . .  |                  | » de baleine . . .       | 0,930-0,916 |
|                         | » de noix . . .      |                  | » de phoque . . .        | 0,929-0,924 |
|                         | » de chènevis . . .  |                  |                          |             |
|                         | Huile de Niger . . . |                  |                          |             |
|                         | » de tournesol . . . |                  |                          |             |
|                         | » de coton . . .     |                  |                          |             |
|                         | » de sésame . . .    |                  |                          |             |
|                         | » de maïs . . .      |                  |                          |             |

### IV. — Huile ayant une densité supérieure à 0,937

| Huiles végétales purgatives |             | Huiles animales |        |
|-----------------------------|-------------|-----------------|--------|
| Huile de ricin . . .        | 0,964-0,960 | Aucune          | Aucune |
| » de croton . . .           | 0,945-0,942 |                 |        |

Comme on le voit, le second groupe seul 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 insaponifiable 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).

Dans les huiles d'animaux terrestres, l'indice d'iode fera reconnaître l'huile de cheval, tandis que le point de fusion des acides gras aidera à reconnaître l'huile de saindoux à odeur caractéristique. La distinction entre l'huile de pieds de bœuf et l'huile de pieds de mouton est beaucoup plus délicate.

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 est bien plus élevé. D'autre part, l'huile de foie de requin se distingue aisément de l'huile de

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

baleine, d'abord parce qu'elle donne avec une grande netteté la réaction bleue par l'acide sulfurique, ensuite parce que l'huile de requin présente, pour une densité relativement faible, une déviation relativement grande à l'oléoréfractomètre. De plus, la valeur peu élevée de son indice de saponification peut être utilement employée pour caractériser l'huile de requin.

*Cas d'une huile ayant une densité complète entre 0,920 et 0,937.* — Le point de congélation des huiles permet de faire le départ entre les huiles siccatives et les huiles animales de même densité. La réaction de Villavecchia décèle de suite l'huile de sésame ; celle d'Halphen fait reconnaître l'huile de coton. Les huiles de cameline et de ricin fournissent toutes deux des acides gras fluides au-dessous de 20°, mais l'huile de ricin seule est miscible en toutes proportions dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther de pétrole. L'huile de chènevis donne une réaction caractéristique par le procédé Massie. La densité et l'indice d'iode établissent une différence entre les huiles de lin, d'œillette, de Niger, de tournesol et de maïs.

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



*Cas d'une huile de densité comprise entre 0,912 et 0,920*

| Huiles végétales   | Huiles d'animaux         |                     |
|--|--------------------------|---------------------|
|  | Terrestres               | Marins              |
| <i>Huiles ayant une déviation à l'oléoréfractomètre inférieure à + 10°</i> |                          |                     |
| Huile d'olive  | Huile de pieds de mouton | Aucune              |
| » d'arachide   | Huile de cheval          |                     |
| » d'amande douce   | » de pieds de bœuf       |                     |
| » de noisette  | » de lard                |                     |
| » d'abricot  | » d'os                   |                     |
| <i>Huiles ayant une déviation à l'oléoréfractomètre supérieure à + 10°</i> |                          |                     |
| <i>Densité supérieure à 0,919</i>  |                          |                     |
| Huile de faine   |                          |                     |
| <i>Densité inférieure à 0,919</i>  | Aucune                   | Huile de baleine    |
| Huile de navette   |                          | » de foie de requin |
| » de colza   |                          |                     |
| » de moutarde  |                          |                     |

## CONSTATATION DE LA PURETÉ 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 des corps gras 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 cro-

ton 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 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.

Les dérivés du pétrole, appelés aussi huiles minérales, seront facilement reconnus et pourront être dosés lors de l'insaponifiable, car ils sont composés d'hydrocarbures sur lesquels la soude est sans action. En l'absence d'huiles de résine, le procédé à l'acide sulfurique est recommandable par son exactitude et sa simplicité. L'huile de résine sera reconnue en déposant sur une soucoupe de porcelaine deux ou trois gouttes du corps gras et y ajoutant 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, au bout d'une demi-heure, toute la tache est devenue violette, cette réaction est caractéristique. Les huiles de résine se comportent en grande partie (presque en totalité) comme des substances insaponifiables et peuvent être séparées et dosées comme il a été dit pour l'insaponifiable, mais le procédé à l'acide sulfurique ne peut être employé dans ce cas.

#### APPLICATION AU 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.

### *Composition des saindoux*

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

### *Moyenne des saindoux commerciaux*

|  |          |
|--|----------|
| Indice de saponification . . . . .                               | 195,8    |
| Indice d'iode des acides totaux . . . . .                        | 52 à 69  |
| Indice d'iode des acides liquides (acides non saturés) . . . . . | 93 à 107 |
| Oléoréfractomètre . . . . .                                      | — 12°,5  |
| Point de solidification des acides gras . . . . .                | 37°      |
| Indice de Hehner . . . . .                                       | 95,8     |
| Acides liquides ‰ rarement supérieurs à . . . . .                | 65       |
| Insaponifiable sulfurique . . . . .                              | 0,3      |

*Etude de la matière grasse.* — On recherche d'abord directement les huiles de coton et de sésame par les réactifs de Halphen et de Villavecchia et Fabris. 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 rechercher l'huile de coton par le réactif Becchi.

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

1° A mesurer la déviation à l'oléoréfractomètre ;

2° A la détermination de l'indice d'iode des acides totaux ;

3° 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 Hubl 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.

## ANNEXE

RÉACTIONS COLORANTES DES MATIÈRES GRASSES <sup>(1)</sup>

Avant que les *réactions quantitatives* n'eussent ouvert leur champ de recherches dans l'analyse commerciale des matières grasses et introduit la précision scientifique dans cette branche de l'analyse, les essais quantitatifs ou réactions colorantes, combinées avec quelques constantes physiques et l'épreuve organoleptique, furent les seuls moyens dont se servait le chimiste pour apprécier les échantillons qui lui étaient soumis. Il convient d'ajouter qu'on avait recours à ces réactions colorantes faute de meilleures méthodes, ce qui est encore le cas dans d'autres domaines de l'analyse technique dans lesquels n'a pu encore pénétrer la chimie.

Les auteurs des traités parus antérieurement avaient pris l'habitude de publier des tables et des moyens systématiques qui permettaient soi-disant de classer et de différencier les différents corps gras, et spécialement les huiles. Les tables de ce genre encombrant encore des manuels récents, et il est plus facile de se figurer que de décrire l'embarras de l'analyste qui voudrait se frayer un chemin à travers ces énumérations inextricables de réactions colorantes. Ce qui complique encore la difficulté de toutes ces méthodes, c'est que malheureusement ces réactions colorantes n'ont pas toujours été obtenues avec des échantillons typiques, représentant ce qu'ils devaient être ; les chercheurs n'ont attaché que peu au point d'importance à leur source, à leur

(1) D'après J. LEWKOWITSCH. — *Journ. of the Soc. of chem. Industry*, 1894, p. 617.

âge, au mode d'épuration employé, enfin à cette foule de circonstances qui exercent une influence capitale sur les réactions colorantes produites. L'épuration des huiles a suivi d'un pas égal le progrès industriel, et un certain nombre d'impuretés, qui étaient la cause vraie de certaines réactions colorantes supposées caractéristiques, ont disparu des échantillons du commerce.

Il n'est pas étonnant dès lors que la plupart des réactions colorantes aient été abandonnées, et que même certains auteurs soient allés jusqu'à les bannir toutes ou presque toutes de l'analyse des huiles et des graisses.

Une réaction colorante donnée ne peut avoir de valeur qu'autant qu'elle soit produite par une substance nettement définie, naturellement contenue dans l'huile ou la graisse, et qui constitue une caractéristique telle de ce produit qu'il puisse être identifié par la réaction. De plus, il ne faut pas que ces substances caractéristiques, qui ne se trouvent qu'en très petites quantités, puissent être facilement éliminées par le procédé de raffinage habituellement employé.

Comme réaction typique de ce genre on peut citer celle de Baudouin pour l'huile de sésame, qui en a donné l'explication scientifique en isolant de l'huile le principe qui produit la réaction colorante. La réaction colorante du cholestérol, quoique très caractéristique, exige plus de circonspection, attendu que d'autres substances produisent la même coloration ou une coloration similaire.

Nous n'avons pas l'intention de passer en revue toutes les réactions colorantes qui ont été recommandées pour l'identification des différentes huiles ; nous préférons nous arrêter à quelques réactions que l'on considère encore comme permettant de faire un classement des huiles et des graisses.

Nous examinerons les quatre réactifs suivants : l'acide sulfurique, le chlore gazeux, l'acide phosphorique et l'acide phospho-molybdique ; les autres groupes de réactifs, tels

que les alcalis caustiques, l'acide azotique, etc., étant absolument sans valeur pour la classification des corps gras.

**I. L'acide sulfurique.** — L'essai des huiles par l'acide sulfurique n'a que peu de valeur, vu que de faibles quantités d'impuretés, telles que des matières résinoïdes et albuminoïdes, produisent également des colorations avec l'acide sulfurique.

Tout ce qu'on peut arriver à faire, avec une certaine habitude, c'est de distinguer les huiles siccatives, les huiles demi-siccatives et les huiles non siccatives, en appliquant l'acide directement à l'huile. On reconnaît les huiles siccatives au caillot noir qu'elles forment quand on mélange 2 gouttes d'acide avec 20 gouttes d'huile. Mais il est plus difficile et même impossible dans certains cas de distinguer par ce moyen une huile demi-siccative d'une huile non siccative.

Plus une huile est siccative, plus sera foncée sa coloration par l'acide, ce qui permet, en se basant sur l'intensité de la coloration, de distinguer les huiles qui occupent les limites extrêmes de ces classes, telles que l'huile de coton et l'huile d'olive, alors qu'il est impossible de différencier par ce réactif seul l'huile de colza, par exemple, de l'huile de coton. Les réactions colorantes obtenues sur une dissolution de l'huile dans le sulfure de carbone ne donnent pas de résultats plus exacts car la dilution a pour effet de diminuer l'intensité de la réaction qui distingue nettement les huiles éminemment siccatives des autres huiles.

Pour les huiles de foie, les colorations bleue et pourpre, dues à la présence du cholestérol et de matières colorantes (lipochromes), sont très caractéristiques ; on les observe le mieux en dissolvant l'huile dans le bisulfure de carbone avant d'y ajouter l'acide. Mais si l'huile est rance, les matières colorantes ont subi une transformation qui empêche la couleur bleue de se produire ; on obtient à sa place des colorations rouge et pourpre. Ainsi, l'huile de foie de morue

rance et les autres huiles de foie ne donnent pas toujours la belle couleur bleue que donne une huile de foie médicinale pure. D'un autre côté, les huiles de poisson donneront parfois également la coloration bleue, par exemple, l'huile de phoque, de sorte qu'il ne serait pas possible de se baser sur cette réaction pour juger de la pureté de l'huile de foie de morue.

C'est pourquoi l'emploi de la réaction colorante par l'acide sulfurique ne doit être fait que pour information préliminaire, et même alors ses indications ne doivent être interprétées qu'avec circonspection. Il vaut bien mieux remplacer ce procédé par celui d'absorption d'iode, qui est plus compliqué, il est vrai, mais fournit un moyen infallible de classification des huiles et des graisses.

**II. Chlore gazeux.**—L'emploi du chlore a été recommandé en 1839 par Fauré, de Bordeaux, comme réactif pour distinguer d'une manière générale les huiles végétales des huiles animales ; ces dernières — à l'exception des huiles de pieds d'animaux terrestres — noircissent instantanément sous l'action du chlore, tandis que les huiles végétales ne changent pas sensiblement de couleur. Dans la suite, l'huile de phoque a été ajoutée dans les exceptions ; mais le chlore gazeux a été retenu comme réactif caractéristique général des huiles de poisson, de foie et de baleine (ce dernier groupe comprenant les cires liquides, l'huile de sperme et l'huile de sperme arctique).

Etant en possession d'un grand nombre d'huiles et graisses d'origine certaine (un grand nombre d'entre elles ayant été préparées au laboratoire de l'auteur, surtout les huiles et graisses d'animaux terrestres, tandis que les autres ont été fournies par des maisons connues qui en garantissent l'authenticité), Lewkowitsch a essayé la plupart de ces huiles avec le chlore gazeux, se plaçant toujours exactement dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :



Tableau I. — *Huiles et graisses traitées par le chlore gazeux*

## A. — HUILES VÉGÉTALES

| Numéros | Classes d'huiles       | Désignation des huiles        | Couleur après traitement                 |
|---------|------------------------|-------------------------------|--|
| 1       | Huiles siccatives      | Huile de lin n° 1.            | Verte.                                   |
| 2       |                        | » n° 2.                       | Légèrement foncée.                       |
| 3       |                        | » n° 3.                       | Un peu plus foncée que pour le n° 2.     |
| 4       |                        | Huile de pavot.               | Inchangée.                               |
| 5       |                        | » de coton.                   | Légèrement foncée.                       |
| 6       |                        | » de coton chauffée à 240° C. | Couleur foncée.                          |
| 7       | Huiles demi-siccatives | Huile de sésame n° 1.         | Inchangée.                               |
| 8       |                        | » n° 2.                       | Inchangée.                               |
| 9       |                        | Huile de noix du Brésil.      | Légèrement foncée.                       |
| 10      |                        | Huile de colza.               | Inchangée.                               |
| 11      |                        | »                             | Inchangée.                               |
| 12      |                        | »                             | Noire.                                   |
| 13      |                        | Huile de moutarde.            | Change rapidement et devient brun foncé. |
| 14      |                        | » de croton.                  | Devient noire, puis verdâtre.            |
| 15      |                        | Huile de ricin n° 1.          | Devient brunâtre.                        |
| 16      |                        | » n° 2.                       | Inchangée.                               |
| 17      | Huiles non siccatives  | Huile de noyaux de pêche.     | Inchangée.                               |
| 18      |                        | » d'amandes amères.           | Noircit légèrement.                      |
| 19      |                        | » d'amandes douces.           | Noircit moins que la précédente.         |
| 20      |                        | » d'arachide.                 | Inchangée.                               |
| 21      |                        | » d'olives de Toscane.        | Inchangée.                               |
| 22      |                        | » d'olives de Gallipoli.      | Inchangée.                               |
| 23      | Graisse végétale       | » de laurier.                 | Noircit.                                 |

## B. — HUILES ANIMALES

| Numéros | Classes d'huiles                  | Désignation des huiles      | Couleur après traitement                               |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------|--|
| 24      | Huiles de poisson                 | Huiles de poisson du Japon. | Rougit légèrement, puis devient brun foncé, rougeâtre. |
| 25      |                                   | Huile de foie médicinale.   | Brunît légèrement.                                     |
| 26      | Huiles de foie                    | » » rance.                  | Noire.   |
| 27      |                                   | Huile de foie.              | Noire.   |
| 28      |                                   | » de foie, côte orientale.  | Noire.   |
| 29      |                                   | » de foie.                  | Brun foncé.  |
| 30      |                                   | » de foie de Norvège.       | Presque noire.   |
| 31      | Huiles de baleine                 | Huile de phoque.            | Brunâtre.  |
| 32      |                                   | » Terre-Neuve               | Brun foncé.  |
| 33      |                                   | « paille ».                 | Brune.   |
| 34      |                                   | Huile de baleine pâle.      | Presque noire.   |
| 35      |                                   | » brune.                    | Légèrement brunâtre.                                   |
| 36      | Huiles de baleine, cires liquides | Spermaceti n° 1.            | Brunâtre.  |
| 37      |                                   | » n° 2.                     | Légèrement brunâtre.                                   |
| 38      |                                   | » arctique n° 1.            | Brunâtre.  |
| 39      |                                   | » » n° 2.                   | Brunâtre.  |
| 40      |                                   | » » n° 3.                   | Presque noire.   |
| 41      | Huiles d'animaux terrestres       | Huile de pied de cheval.    | Inchangée.   |
| 42      |                                   | » de bœuf.                  | Inchangée.   |
| 43      |                                   | » de mouton.                | Brunâtre.  |
| 44      | Graisse animale                   | Huile de suif.              | Légèrement brunâtre.                                   |
| 45      |                                   | » de lard.                  | Devient plus claire.                                   |
|         |                                   | Graisse de cheval.          |  |

*Tableau II. — Huiles traitées avec l'acide phosphorique sirupeux (1 volume d'huile avec 5 volumes d'acide)*

A. — HUILES VÉGÉTALES

| N <sup>os</sup> | Classes d'huiles          | Sortes d'huiles                | Acide et huile conservés à froid ;<br>non agités         | Acide et huile agités après chauffage |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------------|
| 1               | Huiles siccatives         | Huile de lin n <sup>o</sup> 1. | Pas de réaction.   | Brun verdâtre.                        |
| 2               |                           | » de lin n <sup>o</sup> 2.     | Léger cercle brun.                                       | Brun verdâtre.                        |
| 3               |                           | » de chanvre.                  | Cercle très léger.                                       | Brune.                                |
| 4               |                           | » de pavot.                    | Pas de réaction.   | Coloration très légère.               |
| 5               | Huiles<br>demi-siccatives | Huile de coton fraîche.        | Pas de réaction.   | Brun clair.                           |
| 6               |                           | » de coton vieille.            | Cercle brun plus foncé que pour<br>le n <sup>o</sup> 15. | Brun foncé.                           |
| 7               |                           | » de coton chauffée à 240° C.  | Cercle brun foncé.                                       | Noire.                                |
| 8               |                           | » de sésame.                   | Pas de réaction.   | Vert jaunâtre.                        |
| 9               |                           | » de colza.                    | Pas de réaction.   | Légère coloration.                    |
| 10              |                           | » de colza pâle.               | Cercle brun léger.                                       | Légère coloration.                    |
| 11              |                           | » de croton.                   | Pas de réaction.   | Brune, couche acide noire.            |
| 12              |                           | » de ricin.                    | Pas de réaction.   | Coloration très légère.               |
| 13              |                           | » d'olive.                     | Pas de réaction.   | Coloration très légère.               |

|    |                             |                                    |                                      |                                       |
|----|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 14 | Huiles de poisson           | Huile de poisson du Japon.         | Cercle brun rougeâtre.               | Brun foncé.                           |
| 15 | Huiles de foie              | Huile de foie de morue médicinale. | Cercle brun clair.                   | Brune.                                |
| 16 |                             | Huile de foie de morue rance.      | Cercle noir, réaction la plus forte. | Brun noir.                            |
| 17 |                             | » de foie.                         | Cercle noir.                         | Noire.                                |
| 18 |                             | » de foie de Norvège.              | Cercle brun rougeâtre.               | Brun foncé.                           |
| 19 | Huiles de poisson           | » de foie des côtes.               | Cercle brun rougeâtre foncé.         | Brun foncé.                           |
| 20 |                             | Huile de phoque.                   | Cercle brun noir.                    | Brun noir.                            |
| 21 |                             | » de phoque de Terre-Neuve         | Cercle rouge.                        | Brune.                                |
| 22 |                             | » de baleine, pâle.                | Léger cercle brun.                   | Brune.                                |
| 23 | Cires liquides de baleine   | » de baleine, foncée.              | Cercle noir.                         | Noire.                                |
| 24 |                             | Spermaceti.                        | Cercle brun noir.                    | Brun foncé.                           |
| 25 |                             | Spermaceti arctique.               | Cercle brun noir.                    | Noire.                                |
| 26 | Huiles d'animaux terrestres | Spermaceti arctique raffiné.       | Cercle brun.                         | Brune.                                |
| 27 |                             | Huile de pied de cheval.           | Cercle noir.                         | Noire.                                |
| 28 |                             | » de pied de bœuf.                 | Pas de réaction.                     | Brune.                                |
| 29 |                             | » de pied de mouton.               | Pas de réaction.                     | Coloration faible.                    |
| 30 |                             | » de suif.                         | Cercle brun très léger.              | Brune, plus foncée que pour le n° 28. |
| 31 |                             | » de lard.                         | Cercle brun très léger.              | Jaune sale.                           |

Du tableau qui précède il résulte jusqu'à l'évidence que le chlore ne peut pas être admis comme réactif des huiles d'animaux marins, attendu que la coloration foncée est produite par l'état de pureté (n<sup>os</sup> 9 à 13), par le traitement (n<sup>o</sup> 6) et surtout par la rancidité, et non par la nature de l'huile. L'huile de foie de morue (23) et l'huile de phoque (31) ont tellement peu changé de couleur, comparativement à celles des n<sup>os</sup> 6, 9, 13, qu'on pourrait les classer parmi les huiles végétales, en s'en rapportant uniquement à l'essai par le chlore. D'un autre côté, l'huile de pieds de cheval (n<sup>o</sup> 40), préparée quelques années auparavant par l'auteur, est devenue presque noire. — Comme conclusion, Lewkowitsch estime que l'essai par le chlore doit être rayé de la liste des réactifs spéciaux pour les huiles d'animaux marins.

**III. Acide phosphorique.** — D'après le tableau publié par Crace-Calvert (1854), l'acide phosphorique sirupeux paraît constituer un bon réactif pour les huiles d'animaux marins. Schædler le recommande fortement pour ce but, en affirmant que même la coloration rouge produite par l'acide phosphorique est tellement sensible qu'elle permet de déceler jusque 0,1<sup>o</sup> % d'huile d'animaux marins. Holde avait déjà établi (1890) que l'action de l'acide phosphorique est incertaine attendu que d'un côté les huiles de résine se colorent également en rouge sous l'action de cet acide, et que d'un autre côté on n'obtient des colorations distinctes qu'en présence de grandes quantités d'huile de poisson dans les autres huiles. Le tableau qui précède montre que cette réaction ne mérite aucune confiance, l'acide semblant seulement indiquer la présence dans les huiles d'impuretés qu'on peut en éliminer par le raffinage (n<sup>o</sup> 26), ou de produits d'oxydation (n<sup>o</sup> 7) ou de rancidité (n<sup>o</sup> 16).

**IV. Acide phospho-molybdique.** — Welmans (1892) a proposé d'employer ce réactif pour déceler les huiles de graines dans le saindoux, et d'une manière générale pour discerner les huiles végétales des huiles et graisses d'origine animale, à l'exception de l'huile de foie de morue. Cet auteur s'est basé sur cette considération que les huiles grasses étant des produits de l'organisme végétal, contiennent de faibles traces d'alcaloïdes ou de glucosides, et il a appliqué à un certain nombre d'huiles végétales les réactifs employés pour déceler la présence des alcaloïdes ; il est arrivé à cette conclusion que l'acide phospho-molybdique répondait à ce but.

La réaction est exécutée comme suit : on fait dissoudre 1 gramme (ou 25 gouttes) d'une huile ou d'une graisse dans 5 centimètres cubes de chloroforme dans un tube à essai et on agite le mélange après y avoir ajouté 2 centimètres cubes d'une solution fraîchement préparée d'acide phospho-molybdique, ou de phospho-molybdate de soude et de quelques gouttes d'acide nitrique.

Au bout de très peu de temps, la couche chloroformique devient incolore, tandis que la couche supérieure montre, dans le cas d'un mélange d'huile végétale et d'huile de foie de morue, une coloration verte. Si on y ajoute de l'ammoniaque ou un alcali fixe, il s'y forme une belle couleur bleue dont l'intensité correspond à celle de la teinte verte que nous venons d'indiquer. Les graisses d'origine animale, telles que le suif, la graisse d'oie, le beurre, le saindoux ne donnent pas cette réaction d'après Welmans ; on n'obtient pas non plus de coloration verte avec les huiles végétales raffinées au moyen des acides, telles que l'huile de navette, ou après une très longue conservation (voir l'huile de navette dans le tableau suivant). Cette réaction a été recommandée par plusieurs chimistes — Engler et Rupp, Wimmer, Mansfeld, Goske — et par Wallenstein qui fait remarquer que le « premier jus » donne également une coloration verte respectivement bleue.

TABLEAU III. — *Huiles et graisses traitées par l'acide phospho-molybdique*

A. — HUILES ET GRAISSES VÉGÉTALES

| Nos | Classes d'huiles          | Sortes d'huiles               | Couleur de la couche d'acide                                    | Couleur après alcalinisation par $\text{NH}_3$ |
|-----|---------------------------|-------------------------------|---|--|
| 1   | Huiles siccatives         | Huile de lin n° 1.            | Vert clair.   | Bleue.   |
| 2   |                           | » » n° 2.                     | Vert plus foncé.  | Bleu foncé.                                    |
| 3   |                           | » » n° 3.                     | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 4   |                           | » de chanvre.                 | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 5   |                           | » de pavot.                   | Vert très clair.  | Bleuâtre.                                      |
| 6   | Huiles<br>demi-siccatives | Huile de coton.               | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 7   |                           | « de coton chauffée à 240° C. | Verdâtre. Après quelque temps<br>de repos : verte ; ensuite . . | Bleu pâle.<br>Bleue.                           |
| 8   |                           | » de sésame n° 1.             | Jaune verdâtre.   | Bleuâtre.                                      |
| 9   |                           | » de sésame n° 2.             | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 10  |                           | » de noix de Brésil.          | Verte.  | Bleuâtre.                                      |
| 11  |                           | » de colza n° 1.              | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 12  |                           | » de colza n° 2.              | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 13  |                           | » de colza, pâle.             | Vert clair.   | Bleu foncé.                                    |
| 14  |                           | » de colza, foncée.           | Vert foncé.   | Bleu foncé.                                    |
| 15  |                           | » de moutarde.                | Verte.  | Bleue.   |
| 16  |                           | » de croton.                  | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 17  |                           | » de ricin n° 1.              | Verte.  | Bleu foncé.                                    |
| 18  |                           | » de ricin n° 2.              | Verte.  | Bleu foncé.                                    |

|    |                          |                            |   |   |
|----|--------------------------|----------------------------|---|---|
| 19 | Huiles<br>non siccatives | Huile de noyaux de pêche.  | a) <i>Jaune pâle.</i> — b) Vert très clair.     | a) <i>Presque incolore.</i> — b) Bleu très clair, presque incolore. |
| 20 |                          | » d'amandes douces.        | a) <i>Jaune.</i> — b) Vert très léger.          | a) Bleu clair. — b) Bleu clair.                                     |
| 21 |                          | » d'amandes amères.        | a) <i>Jaune.</i> — b) Vert très léger.          | a) Bleu clair. — b) Bleu très clair.                                |
| 22 |                          | » d'arachide.              | a) <i>Jaune.</i> — b) Vert très clair.          | a) <i>Presque incolore.</i> — b) Bleuâtre.                          |
| 23 |                          | » d'olive de Toscane n° 1. | a) <i>Jaune verdâtre.</i> — b) Vert très clair. | a) <i>Bleue.</i> — b) Bleu très clair.                              |
| 24 |                          | » d'olive de Toscane n° 2. | Verdâtre.                                       | Bleue.  |
| 25 |                          | » d'olive de Zante.        | Verdâtre.                                       | Bleue.  |
| 26 |                          | » d'olive de Syrie.        | Verdâtre.                                       | Bleue.  |
| 27 |                          | » d'olive de Messine.      | a) <i>Jaune.</i> — b) Vert très clair.          | a) Bleu très clair. — b) Bleuâtre.                                  |
| 28 |                          | » d'olive d'Auramyti.      | a) <i>Jaune.</i> — b) <i>Jaune.</i>             | a) Bleuâtre. — b) Bleu très clair.                                  |
| 29 |                          | » de Toscane crème.        | a) <i>Jaune.</i> — b) <i>Jaune.</i>             | a) Bleuâtre. — b) Bleu très clair.                                  |
| 30 |                          | » de Candie.               | a) <i>Jaune.</i> — b) Vert très clair.          | a) Bleuâtre. — b) Bleu.   |
| 31 |                          | » de Gioja.                | <i>Jaune.</i>                                   | Bleuâtre.   |
| 32 |                          | » de Gallipoli.            | a) <i>Jaune.</i> — b) Verdâtre.                 | a) Bleuâtre. — b) Bleuâtre.   |
| 33 | Graisses végétales       | Huile de laurier.          | Verte.  | Bleu très foncé.  |
| 34 |                          | » de Mowra.                | Vert pâle.                                      | Bleuâtre.   |
| 35 |                          | » de palme.                | Vert foncé.                                     | Bleu foncé.   |
| 36 |                          | » de palme blanchie.       | Jaune.  | Bleu très pâle.   |
| 37 |                          | » de noix de palme.        | <i>Jaune.</i>                                   | Bleu très pâle.   |
| 38 |                          | » de noix de coco.         | a) <i>Jaune.</i> — b) <i>Jaune.</i>             | a) Bleu très pâle. — b) Bleu pâle.                                  |



L'importance d'une réaction de ce genre a naturellement attiré l'attention de Lewkowitsch qui l'a essayée sur un grand nombre d'échantillons et a obtenu les résultats contenus dans le tableau ci-dessous. L'extrême sensibilité de l'acide phospho-molybdique sur d'infimes traces de matières réductrices, telles que les impuretés de l'ammoniaque du commerce (bases organiques) ont incité l'auteur à examiner préalablement l'ammoniaque et le chloroforme employés. L'un et l'autre ont laissé l'acide phospho-molybdique jaune, celui-ci devint incolore après sursaturation avec l'ammoniaque.

L'examen de ce tableau prouve clairement que, même en exceptant les huiles de foie de morue, il n'est pas possible d'établir une distinction entre les huiles végétales et les huiles et graisses d'origine animale au moyen de l'acide phospho-molybdique. Différentes sortes d'huiles d'olives, les huiles d'amandes, d'arachide et de noyaux de pêche ont montré des réactions beaucoup moins nettes que l'oléine de suif et même l'huile de lard. La réduction de l'acide phospho-molybdique est évidemment causée soit par de faibles quantités d'impuretés contenues dans les huiles et graisses elles-mêmes, soit par certains produits secondaires qui y font leur apparition dès qu'elles commencent à rancir. Ce fait est le mieux prouvé par la réaction obtenue avec le saindoux n° 53.

Parmi tous les échantillons examinés, le saindoux seul est resté incolore et l'auteur avait quelque raison d'espérer qu'il pourrait déceler facilement au moyen de l'acide phospho-molybdique l'huile de coton ou n'importe quelle autre huile employée pour fabriquer le saindoux. Il a donc préparé un certain nombre de mélanges de saindoux pur, fraîchement préparé, qui ne donna pas de coloration par l'essai de Welmans, et d'huile de coton qui donna une réaction bleue très nette. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau d'autre part.

| Nos | Classes d'huiles                  | Sortes d'huiles                             | Couleur de la couche d'acide      | Couleur après alcalinisation par NH <sup>3</sup> |
|-----|-----------------------------------|---|-----------------------------------|--|
| 39  | Huiles de poisson                 | Huile du Japon.                             | Vert foncé.                       | Bleu très foncé.                                 |
| 40  |                                   | Huile de foie de morue, méd <sup>le</sup> . | Vert très foncé.                  | Bleu très foncé.                                 |
| 41  |                                   | Huile de foie de morue, rance.              | Vert très foncé.                  | Bleu très foncé.                                 |
| 42  | Huiles de foie                    | Huile de foie.                              | Vert très foncé.                  | Bleu très foncé.                                 |
| 43  |                                   | Huile de foie de Norvège.                   | Vert foncé.                       | Bleu foncé.                                      |
| 44  |                                   | Huile de foie de la côte.                   | Vert foncé.                       | Bleu foncé.                                      |
| 45  | Huiles de baleine                 | Huile de phoque.                            | Vert très foncé.                  | Bleu très foncé.                                 |
| 46  |                                   | Huile de baleine n° 1.                      | Vert foncé.                       | Bleu très foncé.                                 |
| 47  |                                   | Huile de baleine n° 2.                      | Vert foncé.                       | Bleu très foncé.                                 |
| 48  | Huiles de baleine, cires liquides | Spermaceti n° 1.                            | Vert.                             | Bleu foncé.                                      |
| 49  |                                   | Spermaceti n° 2.                            | Verdâtre.                         | Bleue.   |
| 50  |                                   | Spermaceti n° 3.                            | Vert.                             | Bleue.   |
| 51  |                                   | Spermaceti arctique n° 1.                   | Vert.                             | Bleu foncé.                                      |
| 52  |                                   | Spermaceti arctique n° 2.                   | a) Verdâtre. — b) Verdâtre.       | a) Bleue. — b) Bleue.                            |
| 53  |                                   | Spermaceti arctique raffiné.                | Jaune.                            | Bleuâtre.  |
| 54  | Huiles d'animaux terrestres       | Huile de pieds de cheval.                   | Verte.                            | Bleue très nette.                                |
| 55  |                                   | Huile de pieds de mouton.                   | a) Jaune. — b) Jaune.             | a) Bleu pâle. — b) Bleu pâle.                    |
| 56  |                                   | Huile de pieds de bœuf.                     | a) Jaune. — b) Jaune.             | a) Bleu pâle. — b) Bleuâtre.                     |
| 57  |                                   | Huile de suif n° 1.                         | a) Verte. — b) Verte.             | a) Bleue. — b) Bleuâtre.                         |
| 58  |                                   | Huile de lard.                              | Jaune.                            | Bleuâtre.  |
| 59  |                                   | Graisse de cheval.                          | Vert foncé.                       | Bleu foncé.                                      |
| 60  | Graisses animales                 | Suif de bœuf.                               | a) Jaune. — b) Jaune.             | a) Bleu très très pâle. — c) Bleuâtre.           |
| 61  |                                   | Saindoux fraîchement extrait, non filtré.   | a) Jaune. — b) Jaune. — c) Jaune. | a, b, c) Incolore.                               |
| 62  |                                   | Saindoux fraîchement extrait, filtré vieux. | a, b, c) Jaune.                   | a, b, c) Incolore.                               |
| 63  |                                   | Saindoux vieux de 6 ans, un peu rance.      | a) Jaune. — b) Jaune.             | a) Bleu très pâle. — b) Bleu pâle.               |

Il y avait dans l'intensité de la coloration un accroissement graduel qu'il est difficile d'exprimer dans le tableau aussi distinctement qu'il serait nécessaire pour marquer de légères différences.

Ce tableau démontre clairement la nécessité de ne se servir du réactif de Welmans qu'avec de grandes précautions. Dans l'analyse, une falsification avec 10 % d'huile de coton passerait inaperçue si le lard employé est frais. Cependant, le saindoux pur mélangé de 15 % d'huile de coton a donné une réaction exactement semblable à celle de l'échantillon n° 63 de la table précédente. Si l'on avait attaché une importance décisive aux résultats fournis par le réactif de Welmans dans l'analyse de cet échantillon de saindoux, on n'aurait pas hésité à le déclarer falsifié par le mélange de 15 à 20 % d'huile de coton. Comme toutes les autres constantes physiques et chimiques auraient indiqué un saindoux normal, le chimiste aurait naturellement cherché la stéarine de suif et il aurait peut-être réussi à la trouver, et à ajouter une page de plus au chapitre déjà trop volumineux des falsifications, en insistant sur l'ingéniosité des falsificateurs, et lui donnait ainsi une avance de plusieurs années sur les progrès de la chimie analytique.

Le fait que le saindoux rance exerce une action réductrice sur l'acide phospho-molybdique vient corroborer heureusement la constatation faite par Bevan (*Analyst* 1894, 88) que le saindoux qui a été exposé à l'air donne une forte réaction avec le nitrate d'argent. Les deux réactions prouvent que le rancissement de la graisse est accompagné de la formation de produits aldéhydiques.

C'est pourquoi la réaction de Welmans ne peut être admise que pour un essai préliminaire ; ses indications peuvent dans certains cas fournir des indications intéressantes sur la direction à suivre dans l'analyse d'un échantillon donné ou corroborer des résultats obtenus par d'autres méthodes. Ce que nous venons de dire ressort jusqu'à

l'évidence de l'examen du tableau suivant relatif à certaines substances insaponifiables que l'on rencontre souvent dans l'analyse des graisses et des huiles.

*Mélanges de saindoux et d'huile de coton essayés par l'acide phospho-molybdique*

| N <sup>os</sup> | Saindoux<br>0/0 | Huile<br>de<br>coton<br>0/0 | Couleur de la couche acide | Couleur après alcalinisation avec NH <sub>3</sub>                       |
|-----------------|-----------------|-----------------------------|----------------------------|---|
| 1               | 100             | —                           | Jaune                      | Incolore  |
| 2               | 95              | 5                           | Jaune                      | Incolore  |
| 3               | 90              | 10                          | Jaune                      | Presque incolore  |
| 4               | 85              | 15                          | Jaune                      | Bleu faible, comme pour le n <sup>o</sup> 63<br>de la table précédente. |
| 5               | 80              | 20                          | Jaune                      | Bleu faible   |
| 6               | 75              | 25                          | Jaune                      | Bleu faible   |
| 7               | 70              | 30                          | Jaune                      | Bleu faible   |
| 8               | 65              | 35                          | Faiblement verdâtre        | Bleu faible   |
| 9               | 60              | 40                          | Faiblement verdâtre        | Bleuâtre  |
| 10              | 50              | 50                          | Verdâtre                   | Bleuâtre  |
| 11              | 45              | 55                          | Verdâtre                   | Bleuâtre  |
| 12              | 40              | 60                          | Verdâtre                   | Bleuâtre  |
| 13              | 35              | 65                          | Verdâtre                   | Bleuâtre  |
| 14              | 30              | 70                          | Vert faible                | Bleuâtre  |
| 15              | 25              | 75                          | Vert faible                | Bleuâtre  |
| 16              | 20              | 80                          | Vert faible                | Bleuâtre  |
| 17              | 15              | 85                          | Verte                      | Bleue   |
| 18              | 10              | 90                          | Verte                      | Bleue   |
| 19              | 5               | 95                          | Verte                      | Bleue   |
| 20              | 0               | 100                         | Verte                      | Bleue   |

*Action de l'acide phospho-molybdique sur certaines substances insaponifiables*

| N <sup>os</sup> | Substances                           | Couleur<br>de la couche d'acide | Couleur après<br>alcalinisation par NH <sub>3</sub> |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| 1               | Cholestérol                          | Jaune                           | Incolore  |
| 2               | Huile de résine                      | Vert très foncé                 | Bleu très foncé                                     |
| 3               | » minérale russe                     | Verte                           | Bleue   |
| 4               | » minérale d'Ecosse n <sup>o</sup> 1 | Verdâtre                        | Bleue   |
| 5               | » minérale d'Ecosse n <sup>o</sup> 2 | Verte                           | Bleue   |
| 6               | » minérale d'Ecosse n <sup>o</sup> 3 | Verte                           | Bleue   |
| 7               | Kérosène d'Amérique                  | Légèrement verte                | Bleu très léger                                     |
| 8               | Kérosène russe                       | Jaune                           | Bleu très léger                                     |

## CHAPITRE X

### BREVETS RÉCENTS RELATIFS AUX HUILES ET AUX GRAISSES

**Fabrication de produits savonneux avec du pétrole ou d'autres huiles minérales** (S. Dyson, Elland, Yorkshire, et J. Gaskell, Londres. Brev. angl. n° 23.539, du 25 nov. 1899). — On mélange un acide gras ou le glycéride d'un acide gras, tel que l'acide oléique ou stéarique, l'oléine ou la stéarine, avec une huile minérale et on opère la saponification à une température de 30-48 C., en agitant continuellement. Les inventeurs revendiquent séparément les différentes proportions des constituants des acides gras ou glycérides, de même que les différents usages des produits saponifiés, savoir : du savon mou et du savon dur, de la gelée de pétrole, de l'émulsion, composition pour lavage des navires (combinée avec une solution d'acide carbonique), insecticide, et lubrifiant.

**Extraction de l'huile des déchets d'huilerie** (J. Heywood, Clayton, Manchester. Brev. angl. 25.228, 20 déc. 1899). — Les huiles sont placées dans un récipient fermé entre deux plateaux perforés, où on l'extrait au moyen du bisulfure de carbone qu'on fait circuler de bas en haut au moyen d'une pompe. L'huile passe ensuite dans un alambic chauffé par la vapeur ; le dissolvant, volatilisé et condensé, se rend dans un réservoir avec lequel communique une pompe, tandis que l'huile reste dans la chaudière de l'alambic, d'où on l'élimine de temps en temps.

Du point le plus bas du condenseur part un tuyau qui conduit les vapeurs et les gaz au-dessous du niveau de l'eau contenue dans un réservoir, d'où ils s'échappent par une cheminée dans laquelle descend un courant d'eau. A la fin de chaque opération, on injecte de la vapeur dans le fond de l'appareil, de manière à chasser vers le condenseur le dissolvant qui peut encore s'y trouver.

**Perfectionnements dans la récupération du dissolvant des composés ou des émulsions obtenues par le dégraissage de la laine** (V.-E. Erben, Philadelphie (Etats-Unis). — Brev. angl. 19.688, 2 nov. 1900). — Dans le dégraissage de la laine, une partie du dissolvant forme une émulsion avec le savon de potasse provenant de la laine. L'objet du brevet consiste dans la récupération de ce dissolvant. On traite l'émulsion par un acide approprié, de préférence l'acide sulfurique à 65° B. qui se combine avec l'alcali du savon; le liquide se sépare alors et l'on décante le dissolvant.

**Procédé et appareil d'extraction des matières grasses de la laine, des peaux de mouton et autres fibres textiles** (C.-D. Abel, à Londres). (Délainage Verviétois, à Renonpré-Verviers, Belgique. Brev. angl. 2.360, 6 févr. 1900). — L'invention consiste à traiter les matières dont on veut extraire l'huile par le sulfure de carbone sous l'eau ou dans des chambres fermées, à recueillir la solution chargée d'huile et à évaporer le dissolvant. Les inventeurs revendiquent également différentes modifications d'appareils dans lesquels circule soit la matière à travers le tétrachlorure de carbone stationnaire, soit le tétrachlorure à travers la matière; on peut encore employer une combinaison des deux méthodes. Dans les trois cas on empêche le dissolvant de s'évaporer en le maintenant recouvert d'eau.

**Procédé de fonte du suif et des matières grasses analogues** (E.-G. Scott à Londres. Brev. angl. n° 11.155 du 30 mai 1901). — Ce procédé consiste à soumettre à l'action d'une pompe à vide la graisse brute placée dans un digesteur;

il s'ensuit que la vapeur admise ensuite dans l'appareil pénétre plus facilement dans le tissu adipeux. Après un premier chauffage, on fait de nouveau le vide, ce qui a pour effet de faire éclater les cellules graisseuses, ensuite on injecte de la vapeur pour faire fondre la graisse que l'on évacue par un tuyau de vidange. Les gaz extraits du digesteur par la pompe à vide sont dirigés dans un bassin d'eau ou comburés dans un four. Ce procédé permettrait d'obtenir un rendement plus élevé de suif fondu et une meilleure qualité en beaucoup moins de temps que par les procédés usuels.

**Procédé et appareil de raffinage des huiles et des graisses, de la glycérine, de la cire** (E. Douillet, La Garenne Colombes. Brev. angl. n° 14.329, du 13 juillet 1901).

**Appareil d'extraction pour gélatine et huile** (R. Had-dan, Londres. — E. Edson, à Cleveland (Ohio) Etats-Unis. Amérique. Brev. angl. 21.469, 27 nov. 1900). — Les poissons ou matières analogues sont chargées dans un récipient à chapeau et à fond coniques et traitées avec la quantité nécessaire d'eau chaude. Ce récipient est chauffé au moyen d'une chambre circulaire contenant de l'eau qu'on porte à l'ébullition au moyen d'un serpentín. Dans le récipient se trouve un arbre central qui empêche la matière de se tasser outre mesure. L'écume qui s'élève à la surface du liquide, passe par-dessus le bord du récipient et s'écoule dans l'espace de la chambre de chauffage ; la partie la plus lourde y est retenue, tandis que les parties légères s'écoulent dans un petit récipient et de là sont évacuées par un tuyau. L'huile s'élève à son tour, de plus en plus chargée d'écumes, qui s'écoulent de la même manière que ci-dessus. Ensuite l'huile est conduite également dans la chambre de chauffage ; les dernières portions de l'huile sont élevées au moyen d'un courant d'air qui y est amené par un tuyau qui passe par l'arbre central et débouche par des branchements sur le fond du récipient, au-dessous de l'arbre cen-

tral. Le résidu aqueux qui reste alors dans le récipient constitue une bonne matière première pour la fabrication de la gélatine; on peut l'enlever par le haut au moyen d'un tuyau à siphon ou par une porte de vidange dans le bas de l'appareil. L'inventeur revendique diverses modifications et combinaisons avec robinets respectifs, etc.

**Blanchiment de l'huile de baleine et de veau marin** (P.-W. Thompson, Liverpool et Londres. [A. N. Nielsen, à Saint-John, Terre-Neuve]. Brev. angl. n° 29.821 du 3 déc. 1901). — Le procédé revendiqué consiste à former une émulsion avec l'huile et les agents d'oxydation avant le dégagement d'oxygène, de manière à obtenir un contact plus intime entre les particules de gaz et d'huile. Pour retenir l'oxygène dans le mélange aussi longtemps que possible, on maintient dans ce dernier une basse température jusqu'à ce que le blanchiment soit achevé. Les agents d'oxydation les plus appropriés, mentionnés par l'inventeur, sont des solutions de bichromate ou de permanganate de potasse, dont l'addition est suivie d'une addition d'acide.

**Saponification des matières grasses** (H. Delarue, à Paris. Brev. angl. 6.622, du 29 mars 1901). — L'objet de ce brevet consiste à augmenter le rendement en acides gras solides dans le traitement de l'acide oléique par l'acide sulfurique à 66° B. On atteint ce but en se servant d'acide sulfurique de cette force au lieu d'acide dilué pour décomposer le savon calcaire d'abord formé dans le traitement de la matière grasse de stéarinerie. L'acide oléique est ainsi soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré au moment de sa mise en liberté ou pendant la période de sa formation.

**Procédé de saponification des matières grasses et transformation de l'acide oléique en acides gras solides** (P. Magnier, P.-A. Brangier et C. Tissier à Billancourt (Seine). Brev. angl. n° 3.363, 20 févr. 1900). — Les matières grasses sont traitées par l'acide sulfurique, et les produits obtenus



sont additionnés d'eau et soumis à l'action simultanée d'un courant électrique, de la pression et de la chaleur. La matière grasse doit être à l'état liquide, et quand on en emploie de forme solide, telle que le suif, elle doit être d'abord dissoute dans l'acide oléique ou dans une huile. La quantité d'acide sulfurique nécessaire peut être réduite à environ 6 % en chauffant la matière grasse jusqu'à une température de 80° C et ajoutant en même temps l'acide graduellement. On ajoute au produit cinq à six fois son poids d'eau et on chauffe le mélange dans un autoclave à une température suffisante pour obtenir une pression de 3,4 ou 5 kilogrammes par centimètre carré, après quoi on fait passer le courant électrique à travers la matière de manière à décomposer l'eau. A la fin de l'opération, les acides gras viennent surnager le liquide, tandis que la glycérine et l'acide sulfurique occupent la partie inférieure de l'appareil.

**Procédé de fabrication d'agents d'oxydation des graisses ou des acides gras, pour convertir les hydrocarbures en matières grasses ou acides gras** (S. v. Graeve et A. Reineken, Dusseldorf, Allemagne. Brev. angl. n° 3.716 du 26 févr. 1900). — Le procédé revendiqué par les inventeurs consiste à diriger de l'acide nitrique dans les matières grasses d'origine animale ou végétale, de manière à les oxyder.

On évacue les acides volatils (caproïque, caprylique, etc.), on mélange les acides gras résiduels, qui sont à un état d'oxydation plus avancé, avec les hydrocarbures en agitant continuellement, et on y introduit des alcalis ou des terres alcalines à une température de 60-100° C.

**Raffinage des huiles, graisses et cires** (J. Crichton, Hackney, Wicket P.-H, Joselin, New-Wandsworth. Brev. angl. 4.506, 9 mars 1900). — Cette invention consiste à traiter les huiles, graisses ou cires avec une solution aqueuse de borax ou d'un borate, les proportions de ces matières et les conditions de leur application dépendant de la nature de la substance à raffiner.

**Procédé de séparation de la glycérine des huiles et des matières grasses** (G. Danoise et la Société générale belge de déglycérination, Bruxelles. Brev. angl. n° 11.074, du 29 Mai 1901). — Avant chaque opération, on ajoute à la matière une faible proportion (soit 5 %) de produits d'une séparation antérieure. De cette manière on accélère considérablement le commencement de la réaction ; de plus on obtient la glycérine et les acides gras avec une pression moitié moindre (4, 5 à 5,5 atm.) que celle habituellement employée.

**Blanchiment d'huiles de baleine et de veau marin** (L. Rissmuller à New-York City (Etats-Unis). Brev. angl. 15.603, 1<sup>er</sup> août 1901). — Ce procédé consiste à diviser finement l'huile en une émulsion, à y mélanger des sels oxydants et des acides à basse température, en prenant soin de maintenir l'huile à l'état d'émulsion. Les agents d'oxydation mentionnés sont les bichromates ou les permanganates et l'acide sulfurique. Après les avoir mélangés à l'huile, on élève lentement la température jusqu'au point où il se produit un dégagement d'hydrogène ; on arrête alors le chauffage, et l'on continue d'agiter la masse jusqu'à ce que l'huile soit convenablement blanchie.

**Dégraissage de la laine et appareils employés** (Délainage Verviétois, Peltzer et C<sup>ie</sup> à Renonpré-Verviers, Belgique. Brev. angl. n° 17 764, du 6 oct. 1900).

**Blanchiment de l'huile et de la cire** (J.-C.-W. Stanley, New-York, repr. par The Cotton Seed Co, L<sup>d</sup> à Londres. Brev. angl. 11.419, du 4 juin 1901, et 17 433, du 20 oct. 1900. — Ce procédé consiste à faire circuler l'huile en couche mince sur une surface transparente, éclairée par des lampes électriques ; dans certains cas on oxyde l'huile simultanément par injection d'air ou d'un autre gaz sous pression. L'opération dure de 5 à 8 heures.

**Fabrication de la margarine** (A. Pellerin, Paris. Brev. angl. 22.905, du 12 juillet 1900. — Pour augmenter la res-

semblance de la margarine avec le beurre, l'inventeur ajoute aux graisses et huiles employées pour la fabrication de la margarine 0,5 à 5 % de cire animale ou végétale. La méthode d'emploi ainsi que le produit font l'objet du brevet.

**Appareil pour récupérer les matières grasses des liquides et d'autres substances** (J. Delattre, Darignies-Flers (Nord). Brev. angl. 10.012, 31 mai 1900). — L'appareil revendiqué consiste essentiellement en plusieurs cylindres superposés, reliés en zigzag. La substance dont il s'agit d'extraire la matière grasse circule de haut en bas et rencontre un courant ascendant de dissolvant, qui est mélangé à la matière au moyen d'agitateurs rotatifs et de chicanes. Au-dessous de l'entrée du dissolvant, le dernier cylindre incliné est chauffé par un serpentín ou par tout autre moyen approprié, de manière à vaporiser la plus grande partie du dissolvant entraîné par la substance dégraissée, ce dissolvant rentre ensuite en circulation. Le cylindre supérieur, au-dessus de l'entrée de la matière, est muni d'un prolongement vertical destiné à recevoir le dissolvant chargé de graisse. De là il est transvasé dans un appareil de décantation composé de trois vases dont l'un est plein, le second décante le dissolvant et en élimine les parties solides qui peuvent s'y trouver, tandis que le troisième le décharge dans l'appareil à distiller. La matière et le dissolvant sont introduits dans les cylindres au moyen de pompes, dont chacune est reliée à un appareil jaugeur muni d'un dispositif d'ouverture et de fermeture alternatives. Différents organes des différentes parties de l'appareil sont revendiqués.

**Raffinage des huiles, spécialement des huiles de graines, par l'emploi d'eau froide sous pression** (F. Morgan, Poggio Mirtelo, Perugia, Italie. Brev. angl. n° 19.806, 5 nov. 1900.) — On injecte dans l'huile de l'eau froide finement divisée sous pression. La quasi-émulsion qui se forme est abandonnée à elle-même à une température de 20-22°C. ; peu à peu l'eau se dépose au fond en entraînant toutes les impure-

tés et laissant l'huile claire et épurée. L'hydro-raffineur revendiqué pour l'application de ce procédé se compose d'un cylindre ouvert à son sommet et muni d'une porte de vidange à sa partie inférieure. L'eau est injectée au moyen d'un tube muni de fines ouvertures ; elle divise l'huile par son passage à travers le cylindre.

L'extrémité supérieure du tuyau d'eau est protégée par un cylindre en tissu métallique dont les ouvertures sont plus fines que celles du tuyau d'eau. En employant l'hydro-raffineur pour l'épuration des huiles rances, on ajoute à l'huile du kaolin, du carbonate de magnésie ou d'autres produits chimiques.

**Méthode et appareil de raffinage des huiles et graisses animales et végétales** (E. Rocca, à Marseille. Brev. angl. n° 10.899, 11 juin 1900). — L'objet du brevet consiste à faire passer l'huile par une série de chambres dans lesquelles elle est purifiée par un courant de vapeur venant en sens inverse.

L'appareil est de forme spéciale : il consiste en une série de compartiments superposés, disposés à l'instar de celles de la colonne à distiller ; l'huile y pénètre par le haut et la vapeur entrant par le bas suit une marche ascendante et vient barboter successivement dans chaque chambre. Dans une seconde forme d'appareil, qui fait également l'objet du brevet, chaque compartiment peut être ouvert à l'air extérieur et est muni d'une admission spéciale de vapeur, de telle sorte qu'il peut être placé en tête ou en queue de la série.

Ce procédé conviendrait tout particulièrement pour l'épuration de l'huile de coco.

**Procédé et appareil d'extraction d'huile, graisse, colle, etc, des déchets et autres substances** (N.-B. Powter, New-York (Etats-Unis). Brev. angl. 3.470, 18 févr. 1901.) — Ce procédé consiste à chauffer les matières en vase clos et à les traiter par succion. Les huiles légères et autres substances volatiles sont dirigées dans un liquide où elles se condensent,

tandis que les vapeurs non condensées sont comburées. Les huiles plus lourdes et autres substances résiduelles sont déchargées dans un séparateur qu'elles doivent remplir complètement. Cet appareil a un tuyau conique par lequel s'écoule l'huile qu'on chasse en injectant de l'eau au bas de l'appareil. On peut également appliquer la succion au sommet de l'appareil pour évacuer les substances volatiles rémanentes.

Après y avoir introduit une quantité d'eau suffisante pour en expulser la matière grasse, on fait sécher la matière restée dans le séparateur ; à cet effet, on la charge dans un appareil d'évaporation convenablement chauffé et muni d'agitateurs, auquel on applique également la succion pour accélérer l'opération. Finalement, on combure la masse desséchée. L'huile qu'on a extraite du séparateur est abandonnée à elle-même dans un appareil d'épuration, où les impuretés se déposent ; on y injecte de la vapeur si c'est nécessaire, ensuite de l'air sec, on peut également la traiter à ce moment par un agent quelconque d'épuration.

On peut encore séparer la graisse de la matière solide dans le digesteur, et dessécher cette dernière dans le séparateur ou le digesteur.

Quand on extrait l'huile de poisson ou de déchets de poisson dont on veut également obtenir de la colle, on ajoute à la matière finement divisée du sel ou toute autre substance pour empêcher la colle de s'élever avec l'huile dans le digesteur. On élimine ensuite le sel (le mieux par un lavage avec de l'eau) et on fait dissoudre la colle, etc., en faisant bouillir la masse avec de l'eau exempte d'alcali.

L'inventeur revendique également un appareil spécial pour différentes combinaisons et modifications de ce procédé.

**Préparation d'huiles « soufflées »** (P. H. Joselin à New-Wandsworth, et J. Crichton à Wack Wick. Brev. angl. 1.379, 21 janv. 1901). — Ce procédé consiste à chauffer

l'huile brute de coton et à l'agiter avec une solution aqueuse d'un borate, qui élimine les impuretés. On enlève la couche aqueuse qui se forme ensuite au repos et on injecte de l'air dans la masse d'huile chauffée à une température convenable.

**Méthode d'épuration de l'huile de navette et autres huiles grasses** (F. Linde, à Dortmund, Allemagne. Brev. angl. 13.201, 21 juillet 1900). — On mélange avec l'huile 10 à 15 % de lait, on chauffe à une température supérieure à 100° C. et on filtre. On peut donner le résidu aux animaux.

**Extraction des matières grasses** (E. G. Scott, Londres, Brev. angl. n° 7.802, 16 avril 1901). — Ce procédé consiste à placer la graisse brute dans un panier à fond perforé qu'on place dans le digesteur à une certaine distance du fond. On injecte de la vapeur et on ouvre immédiatement le robinet de vidange de manière à éliminer de l'appareil le suif fondu au fur et à mesure de son extraction de la matière brute. On le dirige ensuite dans un bac de raffinage, en le faisant couler à travers une plaque perforée, et on le soumet à un lavage. Ce procédé aurait l'avantage de séparer la graisse de bonne qualité, obtenue au début de l'opération de celle de qualité inférieure extraite dans la suite ; ensuite de séparer la graisse de l'eau qui exerce une action nuisible sur la graisse brute et les matières gélatineuses.

L'inventeur revendique aussi un appareil spécial pour l'application de ce procédé.

**Appareil d'extraction de l'huile de poisson ou d'autres matières** (A. J. Boulton à Londres. C. Wacker à Baltimore (Etats-Unis). Brev. angl. n° 9.969, du 14 mai 1901). — Dans l'appareil typique de ce procédé, la matière oléagineuse est traitée à l'eau bouillante dans un bassin sous une pression graduellement croissante et l'huile est recueillie au fur et à mesure qu'elle monte à la surface. La masse résiduelle est ensuite vidangée sous une pression dans un état

convenable d'humidité, desséchée et transformée en engrais. L'inventeur revendique différents appareils et combinaisons d'appareils.

**Plateaux de presse hydraulique** (La direction de la Société *Eisengiesserei de Riga*, ancienne maison Felser et Cie, Paris. Brev. angl. 13.991, 3 août 1900). — Ce perfectionnement revendiqué consiste dans l'emploi de moyens permettant à l'huile de traverser les plateaux au lieu de couler par-dessus les bords comme cela se pratique dans les autres systèmes. A cet effet, les plateaux se composent de deux éléments superposés convenablement reliés. Ces éléments peuvent aussi être construits en une seule pièce. Les surfaces extérieures sont ridées, tandis que les intérieures comportent de petites rigoles communiquant avec des ouvertures pratiquées dans l'une des parties extérieures.

**Appareil d'extraction de l'huile** (E. R. Edson, à Cleveland (Ohio) Etats-Unis. Brevet américain 689.371 du 24 déc. 1901). — L'appareil, dont les différentes parties font l'objet de treize revendications, consiste essentiellement en un récipient fermé muni d'un système de chauffage, et contenant un réservoir de gaz ou de vapeur sous pression suffisante pour empêcher la matière traitée d'entrer en ébullition. L'appareil est avant tout destiné pour l'extraction de l'huile et de la colle de poisson ou des déchets de poisson. On empêche l'huile de s'émulsionner en introduisant un gaz ou de la vapeur sous pression dans l'appareil de manière à exercer une pression sur la matière. L'appareil comporte également un système de filtration de la matière pour en extraire la solution de gélatine dans le tuyau de vidange, et de chauffage pendant la filtration pour prévenir toute fermentation.

**Procédé d'extraction de l'huile des graisses de coton** (E. Van Winkle, à Atalanta, Géorgie (Etats-Unis) Brev. amér. n° 640.331 du 31 déc. 1901). — Ce procédé consiste à décortiquer la graine et en séparer les écorces, et à chauf-

fer la masse avec ou sans addition d'eau avant de la broyer. L'addition d'eau a pour but de faciliter l'extraction de l'huile de la graine vieille ou desséchée.

**Filtration et clarification des huiles** (J. Smith et J. R. Smith-Bolton, Angleterre. Brev. angl. n° 17.213 du 28 août 1901). — L'appareil de filtration se compose essentiellement de trois vases ou compartiments superposés. Le vase supérieur reçoit l'huile à filtrer, le vase inférieur sert de réservoir pour l'huile filtrée et celui du milieu constitue le filtre. Celui-ci est à fond perforé sur lequel est posé un vase poreux fait de papier ou de toute autre matière appropriée et contenant de la matière filtrante granulée. La filtration cependant est effectuée principalement dans des vases cylindriques, également en papier, fermés à leur sommet et fixés à la base du compartiment supérieur qui communique avec le compartiment à filtre par des ouvertures pratiquées dans le fond. La surface extérieure de ces cylindres filtrants peut être nettoyée au moyen de racloirs annulaires de forme appropriée qu'on manœuvre de haut en bas à l'aide d'une tige munie d'une poignée.

**Procédé et appareil d'extraction de l'huile de poisson, et la fabrication de résidus secs servant de guano** (F. V. Speltie, à Amsterdam. — Brev. angl. n° 23.423, du 12 décembre 1901). — Ce procédé consiste à découper le poisson et à le chauffer avec la vapeur directe sous pression dans un appareil fermé muni d'un agitateur qu'on fait fonctionner pendant toute l'opération. La matière est ensuite transvasée sous pression dans un autre appareil fermé, où elle se sépare en une couche huileuse, une couche aqueuse et la pâte de poisson. En faisant entrer de l'eau dans l'appareil au-dessous de la couche huileuse on expulse celle-ci, et on la reçoit dans un réservoir; on élimine ensuite la couche aqueuse ainsi que l'eau ajoutée dont on fait passer les dernières parties qui se trouvent au-dessus de la couche pâteuse et au-dessous d'elle, à travers une surface filtrante.



au moyen de la pression de vapeur. Finalement on dessèche la pâte en la faisant passer dans un transporteur chaud où elle rencontre un courant d'air chaud.

**Huile de poisson. Moyen de l'obtenir inodore** (G. Sandberg, Moscou. — Brev. angl. 393, 6 janv. 1902). — Cette invention consiste à traiter l'huile avec de l'acide nitreux et de l'acide sulfurique à une température ne dépassant pas 60° C., ou avec de l'acide sulfurique seul à une température au-dessus de 60° C. De cette manière les glycérides se décomposent en acide sébacique libre et en glycérine, tandis que l'acide oléique produit des acides sulfo-hydroxystéariques. Ce produit est exempt de mauvaise odeur et peut remplacer le suif dans la fabrication des savons durs et des bougies ; il a, en outre, l'avantage de ne pas rancir.

**Fabrication d'un suif d'huile de poisson** (Sandberg. — Brev. franç. n° 317.740, du 4 janvier 1902). — L'huile de baleine ou de veau marin est traitée par l'acide sulfurique et l'acide nitreux à une température de préférence inférieure à 30° C. ; le produit solide résultant de la réaction, qui est le suif d'huile de poisson, est employé dans la savonnerie et la stéarinerie.

**Procédé d'extraction de l'huile de coton** (E. L. Johnson, Memphis, Tennessee, Etats-Unis. — Brev. amér. n° 691.342, 24 janv. 1902). — Cette invention consiste à ajouter à la matière broyée une proportion convenable de son de coton (10 %) avant ou après son passage au chauffoir, de former la matière en tourteaux et de la mettre sous presse. Eu égard à l'augmentation de porosité du tourteau, on arrive à extraire 1,5 % d'huile de plus que par les méthodes ordinaires de pression.

**Procédé d'extraction de l'huile des graines broyées** (J. Rank et W. Trantom, à Hull (Angleterre). — Brev. angl. n° 16.483, 16 août 1901.) — La masse de graines broyées et l'huile qui en exsude est traitée dans un appareil centrifuge qui en sépare l'huile ; la pâte est ensuite réchauffée

dans un chauffeoir. On obtient ainsi un rendement plus élevé en huile.

**Préparation de la terre à foulon, des silicates et matières silicatées employés pour le traitement des huiles et des graisses** (C. A. McKerrow, à Manchester. — Brev. angl. n° 10.825 du 21 mai 1901). — La terre à foulon (ou un silicate hydraté analogue) est traité par un courant de vapeur dans un appareil fermé, qu'on chauffe ensuite extérieurement; on maintient le courant de vapeur jusqu'à ce que les composés sulfurés, etc., soient décomposés. On supprime alors le chauffage extérieur, et on continue d'injecter de la vapeur jusqu'à ce que la température soit tombée à 100° C. On peut recueillir, si on le désire, les gaz et vapeurs dégagés. On emploie le même procédé pour revivifier la terre à foulon qui a déjà servi, etc.

**Méthode et appareil de distillation de la glycérine dans le vide** (Flandrak, Brev. franç. n° 318.279, du 31 janv. 1902). — Les vapeurs aqueuses de glycérine sont conduites à travers une ou plusieurs chambres de plus grand diamètre que le serpentín et contenant des fragments de fer, de silex finement divisé ou des matières analogues. Un récipient situé en-dessous reçoit la glycérine, tandis que la vapeur d'eau est enlevée de la chambre au moyen d'une pompe.

**Procédé de raffinage des huiles, des graisses et des résines** (F. Arledter, à New-York. — Brev. américain 696.222, du 25 mars 1902). — On épure et décolore l'huile, en la traitant par une quantité d'alcali insuffisante pour la saponifier, et on agite le mélange dans une atmosphère d'oxyde de carbone, avec ou sans le secours de la chaleur ou de la pression ou de la vapeur directe; finalement on sépare l'huile purifiée de la lessive.

**Raffinage des huiles par la benzine.** — M. Ed. Douillet, à la Garenne Colombes (Brev. amér. 700.181, 20 mai 1902), préconise le procédé suivant: Les huiles sont dissoutes dans de la benzine, puis traitées par un courant de vapeurs

alcooliques et un courant de vapeur d'eau, et enfin filtrées.

**Epuration des huiles et des graisses, particulièrement de l'huile de coco**, par C. Fresenius, à Offenbach s/M. Allemagne (Brevet anglais n° 19.171, 1<sup>re</sup> sept. 1902). — Les acides gras libres sont éliminés en traitant la matière grasse par des alcalis ou des terres alcalines, sous une légère pression, soit 2-3 atmosphères, qui permet d'obtenir une séparation rapide de l'émulsion savonneuse. On ajoute avec l'alcali une faible proportion de charbon frais, pur, ou une autre matière ayant des propriétés analogues afin de prémunir la matière grasse contre l'action de la chaleur, contre l'oxydation ou contre les produits de décomposition formés par les alcalis.

**Procédé d'extraction de l'huile de foie de morue** (A.-S. Hamilton, à Needham (Massachusetts) Etats-Unis. — Brev. amér. n° 711.307, du 14 oct. 1902). — Les foies fraîchement extraits des poissons sont additionnés d'une certaine quantité de sel de cuisine et abandonnés à eux-mêmes à la température ordinaire jusqu'à ce que les cellules soient désagrégées (24-72 heures). On recueille ensuite l'huile qui a monté à la surface et l'on extrait l'huile des foies par pression de la manière usuelle.

**Procédé perfectionné de fabrication au moyen de l'huile de poisson d'un produit consistant, inodore, destiné à remplacer le suif**, par Sandberg (Russie), Brev. fr. 329.256, 10 févr. — 25 mai — 28 Juillet 1903.

*Objet du brevet.* — Procédé consistant à traiter les huiles de poisson par l'acide sulfurique.

*Description.* — On agite soigneusement des huiles de poisson en abaissant la température à 12-20° C. et en versant lentement au moins 25 % d'acide sulfurique à 66° B. On continue l'agitation jusqu'à ce que la température se soit élevée par suite de la réaction à 25-40° C. environ. On lave, puis on traite par un courant de vapeur d'eau de manière à décomposer les sulfoacides contenus dans la masse.

## TABLE DES MATIÈRES

---

|  |  |               |
|--|--|---------------|
| <b>CHAPITRE PREMIER. — Les corps gras. — Leurs principaux éléments . . . . .</b> |  | <b>1</b>      |
| Les corps gras d'origine animale . . . . .                                       |  | 1             |
| Composition chimique des corps gras . . . . .                                    |  | 2             |
| Etude des éléments des corps gras . . . . .                                      |  | 3             |
| Substances diverses contenues dans les matières grasses.                         |  | 10            |
| Propriétés physiques et chimiques des corps gras . .                             |  | 12            |
| <br><b>CHAPITRE II. — Huiles d'animaux terrestres . . . . .</b>                  |  | <br><b>15</b> |
| Observations préliminaires . . . . .   |  | 15            |
| Huile de suif . . . . .  |  | 16            |
| Huile de lard . . . . .  |  | 18            |
| Huile de pieds de bœuf . . . . .   |  | 20            |
| Huile de pieds de mouton. — Fabrication . . . . .                                |  | 21            |
| Propriétés physiques et chimiques des huiles de pieds.                           |  | 24            |
| Huile d'os . . . . .   |  | 36            |
| Huile de fourmis et huile de hannetons . . . . .                                 |  | 37            |
| Huile d'alligator et huile de crocodile . . . . .                                |  | 38            |
| Huile d'œufs . . . . .   |  | 38            |
| <br><b>CHAPITRE III. — Huiles d'animaux marins . . . . .</b>                     |  | <br><b>41</b> |
| Classification . . . . .   |  | 41            |
| Huile de phoques . . . . .   |  | 42            |
| Huile de baleine ou de cétacés . . . . .   |  | 49            |
| Classification des huiles de cétacés . . . . .                                   |  | 50            |

|  |         |
|--|---------|
| Huiles de baleine . . . . .  | 52      |
| Fabrication de l'huile de baleine . . . . .  | 53      |
| Blanc de baleine. . . . .  | 61      |
| Huiles de foie. — Fabrication. — Propriétés. — Classification. . . . .   | 64      |
| Epuration de l'huile de foie de morue . . . . .  | 70      |
| Contrôle de la pureté des huiles de foie. . . . .  | 74      |
| Recherche des falsifications. . . . .  | 76      |
| Différenciation des huiles de poisson et des huiles de foie . . . . .  | 80      |
| Huiles de poissons ou de déchets. — Classification. . . . .  | 83      |
| Quantités de matière insaponifiable contenue dans les huiles de poisson. . . . .   | 88      |
| Stéarine ou suif de poisson . . . . .  | 89      |
| Tableau des constantes des huiles d'animaux marins.  | 94      |
| Annexe. — La pêche des requins . . . . .   | 92      |
| La pêche du Menhaden . . . . .   | 97      |
| <br>CHAPITRE IV. — Les suifs. . . . .  | <br>104 |
| Aperçu général . . . . .   | 104     |
| Suif de bœuf . . . . .   | 106     |
| Suif de cheval. — Ses constantes . . . . .   | 109     |
| Fonte et raffinage du suif. . . . .  | 113     |
| Les différents procédés de fonte du suif. . . . .  | 116     |
| Fonte sèche à feu nu par le procédé des cretons. — Fonte du suif par les acides. — Cuve de rebouillage pour le travail par les acides, système Bréhier. — Appareil inodore de Vohl. — Fonte des suifs par la vapeur. — Chaudière Bréhier. — Fonte des suifs à la vapeur avec l'appareil Gellhorn, Flottmann et Co. — Fonte des suifs avec l'appareil de Lockwood et Everitt. — Appareil Wilson. — Appareil inodore de Rivoir. — Appareil Holdhaus. — Emploi des produits chimiques dans la fonte des suifs . . . . . | 116     |
| Fonte et épuration des petits suifs. — Résidus de la boucherie . . . . .   | 136     |
| Observations sur la fonte du suif . . . . .  | 138     |
| Raffinage du suif. . . . .   | 139     |

|  |     |
|--|-----|
| Blanchiment du suif . . . . .  | 140 |
| Durcissement du suif . . . . .   | 143 |
| CHAPITRE V. — Fabrication du suif d'os. . . . .  | 145 |
| Composition chimique de l'os. — Classification des os.   |     |
| — Triage. — Concassage des os. . . . .   | 145 |
| Extraction de la graisse d'os. . . . .   | 152 |
| Procédé de dégraissage à l'eau. — Purification de la<br>graisse d'os. — Dégraissage à la vapeur. — Dégrais-<br>sage par la benzine. — Procédé Seltsam. — Procédé<br>Leuner. — Procédé Richter. — Procédé W. Büttner.<br>— Procédé Mertz. — Procédé Hirzel. — Procédé<br>Schleicher . . . . . | 152 |
| Extraction du suif d'os par le tétrachlorure de carbone.   | 171 |
| Observations sur les appareils d'extraction de la graisse.   | 176 |
| CHAPITRE VI. — Graisse de laine. — Graisse d'Yorkshire. —<br>Lanoline. — Graisse de foulon . . . . .   | 178 |
| Dégraissage de la laine . . . . .  | 178 |
| Procédés d'extraction du suint . . . . .   | 182 |
| Graisse d'Yorkshire . . . . .  | 189 |
| Distillation de la graisse de laine . . . . .  | 190 |
| La lanoline pure ou cholestérine. — Ses propriétés. .  | 193 |
| Préparation de lanoline pure . . . . .   | 194 |
| Extraction de la cholestérine et de la phytostérine sous<br>forme cristalline . . . . .  | 197 |
| Emplois de la lanoline. . . . .  | 199 |
| Dosage de la lanoline pure . . . . .   | 203 |
| Extraction de la graisse des peaux . . . . .   | 204 |
| Graisse de foulon . . . . .  | 206 |
| Brevets relatifs au suint de laine . . . . .   | 216 |
| CHAPITRE VII. — Les dégras . . . . .   | 233 |
| Observations préliminaires . . . . .   | 233 |
| Fabrication du dégras . . . . .  | 237 |
| Procédé Livache. — Procédé allemand. — Autre pro-<br>cédé . . . . .  | 237 |
| Préparation du dégras avec l'huile de poisson . . .  | 240 |

|   |     |
|---|-----|
| Préparation du dégras du commerce. . . . .                      | 242 |
| Dégras d'oléine . . . . .                                       | 243 |
| Dégras de déchets de graisse . . . . .                          | 246 |
| Dégras noir . . . . .   | 247 |
| Dégras artificiel. — Formules diverses . . . . .                | 247 |
| Succédané de l'huile de foie pour le traitement du cuir.        | 251 |
| <br>CHAPITRE VIII. — Analyse des dégras. . . . .                | 254 |
| Dosage de l'eau . . . . .                                       | 255 |
| Dosage des cendres. . . . .                                     | 257 |
| Dosage des acides minéraux. . . . .                             | 258 |
| Dosage des matières insolubles dans l'éther de pétrole.         | 259 |
| Dosage des matières insaponifiables . . . . .                   | 260 |
| Détermination des oxyacides (Dégrasgène). . . . .               | 262 |
| Détermination des matières grasses insaponifiables. —           |     |
| Dosage des cholestérines . . . . .                              | 264 |
| Détermination de l'indice d'acide . . . . .                     | 269 |
| Détermination de l'indice d'iode . . . . .                      | 270 |
| Détermination de l'indice de saponification . . . . .           | 272 |
| Détermination du point de fusion de la graisse et des           |     |
| acides gras . . . . .   | 273 |
| Manière de libeller les résultats de l'analyse . . . . .        | 277 |
| Tableau donnant la composition et les constantes des            |     |
| suifs et graisses d'origine animale . . . . .                   | 278 |
| Tableau des graisses végétales . . . . .                        | 280 |
| Tableau des graisses minérales. . . . .                         | 281 |
| Valeur du suint et des autres graisses de laine pour            |     |
| l'industrie du cuir . . . . .                                   | 282 |
| L'action des huiles de foie sur le cuir . . . . .               | 288 |
| Analyse du dégras par la méthode américaine . . . . .           | 291 |
| Observations sur la nature du dégras . . . . .                  | 293 |
| Analyses de dégras . . . . .                                    | 300 |
| <br>CHAPITRE IX. — Analyse des huiles et des graisses . . . . . | 304 |
| Observations générales. . . . .                                 | 304 |
| Préparation de l'échantillon. . . . .                           | 305 |
| Saponification des huiles et préparation des acides gras.       | 307 |
| Constantes physiques . . . . .                                  | 310 |

|  |     |
|--|-----|
| Détermination de la densité . . . . .  | 310 |
| Détermination du pouvoir rotatoire . . . . .   | 317 |
| Détermination de l'indice de réfraction . . . . .  | 318 |
| Détermination du point de congélation des huiles . .   | 323 |
| Détermination du point de fusion . . . . .   | 325 |
| Détermination du point de solidification des acides<br>gras . . . . .                              | 327 |
| Détermination de la température critique de dissolu-<br>tion . . . . .                             | 329 |
| Saturation des acides gras . . . . .   | 332 |
| Dosage des acides libres dans les corps gras . . . .   | 334 |
| Détermination de l'indice de saponification . . . .  | 338 |
| Dosage des acides solubles . . . . .   | 343 |
| Détermination des acides volatils ou indice de Reichert-<br>Meissl. . . . .                        | 345 |
| Détermination des acides gras fixes ou indice de Hehner.   | 347 |
| Détermination des acides non saturés . . . . .   | 349 |
| Constantes chimiques . . . . .   | 353 |
| Détermination des acides non saturés . . . . .   | 355 |
| Détermination des acides hydroxylés. . . . .   | 359 |
| Détermination des oxyacides totaux . . . . .   | 361 |
| Détermination de l'insaponifiable . . . . .  | 361 |
| Analyse quantitative d'une huile supposée pure . . .   | 363 |
| Constatation de la pureté des corps gras . . . . .   | 368 |
| Application au saindoux . . . . .  | 369 |
| Annexe. — Réactions colorantes des matières grasses.   | 372 |
| Acide sulfurique. — Chlore gazeux. — Acide phospho-<br>rique. — Acide phospho-molybdique . . . . . | 374 |
| CHAPITRE X. — Brevets récents relatifs aux huiles et aux<br>graisses . . . . .                     | 388 |