

La plupart des succinates peuvent être obtenus en cristaux réguliers. Les succinates de potasse, de soude, et principalement le succinate d'ammoniaque, forment, dans les sels neutres de sesqui-oxyde de fer, un précipité gélatineux d'une couleur de cannelle, qui consiste en succinate de peroxyde de fer. Ce précipité, calciné au contact de l'air, laisse un résidu de peroxyde de fer dont le poids fait connaître celui du métal.

L'acide succinique forme avec l'acide sulfurique un acide double l'acide sulfosuccinique $2\text{SO}_3, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6, 2\text{HO}$ (M. Fehling).

(*) ACTION DE L'ACIDE HYPO-AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

ACIDE ÉLAÏDIQUE. $\text{C}^{36}\text{H}^{34}\text{O}^4$.

Poutet, de Marseille, avait fait depuis longtemps l'observation curieuse que l'azotate de mercure préparé à froid jouit de la propriété de déterminer la solidification de l'huile d'olive, tandis qu'il est sans action sur un grand nombre d'autres huiles, et particulièrement sur celle d'œillette. L'azotate de mercure ne solidifie l'huile d'olive qu'autant qu'il contient de l'acide hypo-azotique : cet acide peut être employé directement au lieu de l'azotate de mercure. Non-seulement l'huile d'olive, mais toutes les autres huiles non siccatives, sont solidifiées par de très-faibles proportions d'acide hypo-azotique, qui transforme l'oléine contenue dans ces huiles en une nouvelle substance, nommée *élaïdine*. L'élaïdine se change, par la saponification, en *acide élaïdique* et en *glycérine* (M. F. Boudet).

Lorsqu'on traite par l'acide hypo-azotique les acides gras liquides qui proviennent de la saponification des huiles non siccatives, on obtient encore de l'acide élaïdique, dont la présence est annoncée par la cristallisation du mélange.

L'acide élaïdique est isomérique avec l'acide oléique. Il cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur éclatante. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, et surtout dans l'alcool. Ses solutions présentent une réaction acide. Il fond entre 44 et 45 degrés. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, une partie distille sans altération, tandis que l'autre se détruit et donne des carbures d'hydrogène gazeux et liquides. Le produit distillé ne contient pas d'acide sébacique ; ce dernier acide ne se montre que dans le cas où l'acide élaïdique est mêlé d'acide oléique.

L'acide élaïdique peut être obtenu en décomposant par les acides les sels provenant de la saponification de l'élaïdine ; mais sa

préparation est plus facile en partant de l'acide oléique. On fait passer pendant quelques minutes un courant de vapeur d'acide hypo-azotique dans de l'acide oléique ; on refroidit le mélange en l'entourant d'eau fraîche ou de glace ; il se forme d'abondants cristaux lamelleux qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour enlever l'acide azotique qui les imprègne. L'acide élaïdique, encore impur, est séparé de l'eau et dissous dans son poids environ d'alcool. La liqueur laisse déposer au bout de quelque temps de belles tables nacrées d'acide élaïdique qu'une nouvelle cristallisation purifie complètement d'une matière colorante rouge qui se forme en même temps que cet acide par l'action de l'acide hypo-azotique sur l'acide oléique.

GLYCÉRINE. $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^6$.

La glycérine, ou *principe doux des huiles*, a été découverte par Scheele. Elle accompagne toujours les produits de la saponification des huiles et des corps gras neutres : le blanc de baleine seul fait exception, et donne, sous l'influence des alcalis hydratés, au lieu de glycérine, une autre substance qui est l'*éthol*.

La glycérine concentrée dans le vide, à la température de 100 degrés, a pour formule $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$, ou $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$. Elle est liquide, inodore, incolore, d'une densité égale à 2,28, d'une saveur très-sucrée, sans arrière-goût désagréable. L'eau et l'alcool la dissolvent en toutes proportions ; elle est presque insoluble dans l'éther. Elle présente la propriété de dissoudre la plupart des corps que l'eau elle-même peut dissoudre. L'acide azotique, même étendu de plusieurs fois son poids d'eau, l'attaque avec énergie en produisant un acide déliquescent, qu'une oxydation subéquente convertit en acides oxalique et carbonique.

La glycérine donne naissance à de l'acide formique, lorsqu'on la traite à chaud par un mélange de bi-oxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique concentré.

La solution aqueuse de glycérine, abandonnée pendant plusieurs mois à elle-même, en présence de ferments, à une température de 25 à 30 degrés, subit une décomposition pendant laquelle il se forme de l'acide acétique et de l'acide métacétonique (M. Redtenbacher.)

Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec la moitié de son poids de glycérine, la température de la liqueur s'élève beaucoup ; si, après avoir étendu d'eau le mélange, on le neutralise par la chaux, il se produit du *sulfo glycérate de chaux* très-soluble qui cristallise par le froid. Ce sel a pour formule 2SO_3 ,

$C^6H^5O^5, CaO$. L'acide oxalique en sépare l'acide sulfoglycérique $2SO^3, C^6H^5O^5, HO$ qui est liquide, d'une saveur fortement acide, et que l'eau décompose peu à peu en acide sulfurique et en glycérine.

Les sulfoglycérates, même ceux de plomb et de baryte, sont solubles dans l'eau; la chaleur les décompose en laissant dégager des vapeurs d'une odeur irritante, qui contiennent de l'acroléine.

L'acide phosphorique concentré agit sur la glycérine comme l'acide sulfurique, et forme de l'acide phosphoglycérique $PhO^5, C^6H^5O^5, HO$ qu'on sépare facilement de l'acide phosphorique non altéré à l'aide de la baryte. Le phosphoglycérate de baryte, lavé à l'alcool pour le purifier de la glycérine avec laquelle il est encore mêlé, redissous dans l'eau et décomposé par l'acide sulfurique faible, donne un acide identique à l'acide phosphoglycérique contenu dans le jaune d'œuf.

L'existence des acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, rapprochée de celle des acides sulfovénique et phosphovénique, établit une analogie de plus entre la glycérine et l'alcool (Pelouze).

La glycérine dissout une proportion considérable de brome; le mélange s'échauffe beaucoup et contient de l'acide bromhydrique: l'eau en sépare un liquide d'une odeur éthérée agréable, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ce liquide huileux est lui-même altéré par le brome, sous l'influence de la chaleur ou de la radiation solaire. Les composés bromés ainsi obtenus ont quelque analogie avec le chloral et le chloroforme, mais leurs propriétés et leur composition réclament une nouvelle étude.

L'iode colore la glycérine en jaune orangé, mais ne paraît pas lui faire subir d'altération bien sensible. Le chlore l'attaque plus facilement et produit une série de composés chlorés.

Comme nous l'avons dit en traitant des alcools triatomiques (Voy. *Généralités sur les alcools*), la glycérine se comporte comme un alcool triatomique, c'est-à-dire qu'elle peut former des éthers neutres en perdant 3 équivalents d'eau qui sont remplacés par 3 équivalents d'un acide monobasique.

Les corps gras naturels représentent les éthers neutres de la glycérine. Non-seulement on a pu reproduire ces composés par l'union directe de la glycérine et des acides, mais on a pu obtenir un grand nombre d'autres combinaisons dans lesquelles 1 ou 2 équivalents d'eau de la glycérine sont remplacés par 1 ou 2 équivalents d'un acide monobasique. Ces

combinaisons correspondent aux éthers acides (acides sulfovénique, sulfométhylque, etc.).

Nous donnons ici les formules des principaux composés obtenus par l'action des acides sur la glycérine et les autres alcools triatomiques (mannite, etc.).

GLYCÉRINE. $C^6H^5O^6 - C^6H^5O^3, 3HO$.

ÉTHER GLYCÉRIQUE $C^6H^5O^3$.

I. — Composés glycériques à 1 équivalent d'acide.

Monochlorhydrine.....	$C^6H^7ClO^4$	= $C^6H^8O^6 + ClH - 2HO$.
Monobromhydrine.....	$C^6H^7BrO^4$	= $C^6H^8O^6 + BrH - 2HO$.
Monacétine.....	$C^{10}H^{10}O^8$	= $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - 2HC$
Monobutyryne.....	$C^{14}H^{14}O^8$	= $C^6H^8O^6 + C^8H^8O^4 - 2HO$
Monopalmitine.....	$C^{38}H^{38}O^8$	= $C^6H^8O^6 + C^{32}H^{32}O^4 - 2HO$.
Monomargarine.....	$C^{40}H^{40}O^8$	= $C^6H^8O^6 + C^{34}H^{34}O^4 - 2HO$.
Monostéarine.....	$C^{42}H^{42}O^8$	= $C^6H^8O^6 + C^{36}H^{36}O^4 - 2HO$.
Monarachine.....	$C^{46}H^{46}O^8$	= $C^6H^8O^6 + C^{40}H^{40}O^4 - 2HO$.
Monoléine.....	$C^{42}H^{40}O^8$	= $C^6H^8O^6 + C^{36}H^{34}O^4 - 2HO$.
Acide sulfoglycérique.....	$2SO^3, C^6H^8O^6$	(acide monobasique).
— phosphoglycérique.....	$PhO^5, C^6H^8O^6, HO$	(acide bibasique).
— tartroglycérique.....	$C^8H^4O^{10}, C^6H^8O^6$	(acide monobasique).

II. — Composés glycériques à 2 équivalents d'acide.

Dichlorhydrine.....	$C^6H^6Cl_2O^2$	= $C^6H^8O^6 + 2ClH - 4HO$.
Dibromhydrine.....	$C^6H^6Br_2O^2$	= $C^6H^8O^6 + 2BrH - 4HO$.
Di-acétine.....	$C^{14}H^{12}O^{10}$	= $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$.
Dibutyryne.....	$C^{22}H^{22}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 2C^8H^8O^4 - 2HO$.
Dipalmitine.....	$C^{70}H^{70}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 2C^{32}H^{32}O^4 - 2HO$.
Distéarine.....	$C^{78}H^{78}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 2C^{36}H^{36}O^4 - 2HO$.
Di-arachine.....	$C^{86}H^{86}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 2C^{40}H^{40}O^4 - 2HO$.
Benzochlorhydrine.....	$C^{30}H^{11}ClO^6$	= $C^6H^8O^6 + C^{14}H^8O^4 + ClH - 4HO$
Stéarochlorhydrine.....	$C^{32}H^{11}ClO^6$	= $C^6H^8O^6 + C^{16}H^{10}O^4 + ClH - 4HO$.
Acétochlorhydrine.....	$C^{10}H^9ClO^6$	= $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + ClH - 4HO$.

III. — Composés glycériques à 3 équivalents d'acide.

Tribromhydrine.....	$C^6H^5Br_3$	= $C^6H^8O^6 + 3BrH - 6HO$.
Tri-acétine.....	$C^{18}H^{14}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 6HO$.
Tributyryne.....	$C^{30}H^{26}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 3C^8H^8O^4 - 6HO$.
Tripalmitine.....	$C^{102}H^{98}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 3C^{32}H^{32}O^4 - 6HO$.
Tristéarine.....	$C^{114}H^{110}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{36}O^4 - 6HO$.
Tri-arachine.....	$C^{126}H^{122}O^{12}$	= $C^6H^8O^6 + 3C^{40}H^{40}O^4 - 6HO$.
Bromhydrodichlorhydrine....	$C^6H^5Cl_2Br$	= $C^6H^8O^6 + BrH + 2ClH - 6HO$.
Chlorhydrodibromhydrine....	$C^6H^5Br_2Cl$	= $C^6H^8O^6 + ClH + 2BrH - 6HO$.

Di-acétochlorhydrine.....	$C^{14}H^{11}ClO^6 = C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 + ClH - 6HO.$
Acétodichlorhydrine.....	$C^{10}H^8Cl_2O^4 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2Cl - 6HO.$
Acétochlorhydrobromhydrine.	$C^{10}H^8ClBrO^4 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + ClH + BrH - 6HO.$

MANNITE.

Mannite cristallisée.....	$C^6H^7O^6$
Mannitane.....	$C^6H^6O^5 = C^6H^3O^2, 3HO.$
Mannide.....	$C^6H^5O^4$

I. — Composés mannitiques à 1 équivalent d'acide.

Mannite chlorhydrique.....	$C^6H^5ClO^3 = C^6H^6O^5 + ClH - 2HO.$
— acétique.....	$C^{10}H^8O^7 = C^6H^6O^5 + C^4H^4O^4 - 2HO.$
Mannite butyrique.....	$C^{14}H^{12}O^7 = C^6H^6O^5 + C^8H^8O^4 - 2HO.$
— palmitique.....	$C^{38}H^{36}O^7 = C^6H^6O^5 + C^{32}H^{32}O^4 - 2HO.$
Acide mannulfurique.....	$2SO_3, C^6H^6O^5$

II. — Composés mannitiques à 2 équivalents d'acide.

Mannite dibutyrique.....	$C^{22}H^{18}O^9 = C^6H^6O^5 + 2C^8H^8O^4 - 4HO.$
— distéarique.....	$C^{78}H^{76}O^{11} = C^6H^6O^5 + 2C^{36}H^{36}O^4 - 2HO.$

III. Composés mannitiques à 3 équivalents d'acide.

Mannite tristéarique.....	$C^{114}H^{108}O^{11} = C^6H^6O^5 + 3(C^{36}H^{36}O^4 - 6HO).$
— tribenzoïque.....	$C^{48}H^{40}O^{11} = C^6H^6O^5 + 3(C^{14}H^{10}O^4 - 6HO).$
— trinitrique.....	$C^6H^4A_2^3H^{18} = C^6H^3O^2, 3AzO^5 + HO.$
Acide mannitartrique.....	$C^{30}H^{18}O^{35} = C^6H^6O^5 + 3(C^8H^4O^{10}, 2HO) - 6HO.$

Ce dernier acide est tribasique.

D'autres matières sucrées (dulcine, quercite, sorbine, glucose, sucre de lait) peuvent aussi former avec les acides des composés bien définis, notamment avec l'acide tartrique. La plupart de ces combinaisons se comportent comme des acides, qui peuvent être monobasiques, bibasiques ou tribasiques.

(M. BERTHELOT.)

On peut considérer la glycérine comme dérivant du type H^3O^6 dans lequel H^3 est remplacé par le radical triatomique C^6H^5 , qui est le glycéryle; dans cette théorie, s'exprime par la formule $\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix} O^6$. En présence des acides, la glycérine perd successivement 3 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 3 équivalents de radicaux acides; ce qui produit 3 séries de composés. La tristéarine devient alors :



Préparation de la glycérine. — La glycérine peut être obtenue en soumettant presque tous les corps gras neutres à l'action prolongée de l'oxyde de plomb et de l'eau; mais on emploie ordinairement pour cette préparation l'huile d'olive ou l'axonge. Le mélange doit être maintenu en ébullition, et l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par une nouvelle quantité d'eau chaude. Le sel de plomb (emplâtre simple), étant insoluble et très-dense, se sépare facilement de l'eau: celle-ci tient en dissolution de la glycérine mêlée seulement à une petite quantité d'oxyde de plomb qu'on précipite en dirigeant dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution est concentrée d'abord à feu nu, et en dernier lieu, au bain-marie, dans une étuve ou dans le vide.

Si la glycérine trouvait un jour quelque importante application dans l'industrie, on pourrait s'en procurer facilement de grandes quantités. En effet, la saponification du suif par la chaux donne lieu à un savon calcaire et à des eaux très-riches en glycérine, qui sont le plus souvent perdues dans les fabriques de bougies stéariques. Ces eaux, traitées par un courant d'acide carbonique, donneraient, par une évaporation convenable, de la glycérine presque pure.

On peut obtenir la glycérine par une autre méthode qui ne donne peut-être pas cette substance avec autant de facilité que les procédés de saponification précédents, mais qui est curieuse au point de vue théorique, et semble démontrer, jusqu'à un certain point, la préexistence de la glycérine anhydre et des acides gras dans les corps gras neutres. Ce procédé consiste à dissoudre l'huile de ricin dans l'alcool absolu et à faire passer dans la dissolution un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Le mélange, traité par l'eau et séparé de la matière grasse qui le surnage, est évaporé à consistence sirupeuse et mis en contact avec de l'éther. La partie insoluble dans ce liquide, après avoir été desséchée dans le vide, présente toutes les propriétés de la glycérine.

(*) ACROLÉINE. $C^6H^4O^2$. — ACIDE ACROLÉIQUE. $C^6H^3O^3, HO.$

La glycérine, soumise à l'action de la chaleur, distille en éprouvant toutefois une décomposition partielle. La partie qui se détruit donne naissance à une petite quantité d'acroléine, à des huiles empyreumatiques, à des gaz inflammables, et laisse dans le vase distillatoire un résidu de charbon.

L'acroléine, dont la présence dans la distillation des corps gras

à base de glycérine est caractéristique, peut être préparée de la manière suivante : on distille dans un courant d'acide carbonique un mélange d'acide phosphorique anhydre et de glycérine concentrée. Le produit de la distillation est liquide et composé de trois couches distinctes : la plus dense consiste en une huile épaisse; celle du milieu est aqueuse, et la couche supérieure contient l'acroléine. On distille l'acroléine impure une première fois sur de l'oxyde de plomb, et une seconde sur du chlorure de calcium.

L'acroléine est un liquide huileux, très-volatil, limpide, soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que dans l'éther et l'alcool. Elle irrite vivement les yeux et le nez. Sa composition ne diffère de celle de la glycérine que par les éléments de 4 équivalents d'eau.

L'acroléine anhydre se solidifie lentement au contact de l'air et se change en un nouvel acide, l'acide acroléique ou acrylique.

L'oxyde d'argent est réduit, même à froid, par l'acroléine, qui se change aussitôt en acide acrylique. Cet acide s'unit en même temps à l'oxyde d'argent, dont on peut le séparer par l'hydrogène sulfuré.

L'acide acrylique est liquide, incolore, volatil, d'une saveur franchement acide, d'une odeur de viande marinée. Il forme avec les bases des sels qui sont tous très-solubles. Il réduit l'oxyde d'argent en produisant, comme l'acide formique, de l'eau et de l'acide carbonique.

L'éther acrylique bout à 63 degrés; il a une odeur de raifort.

L'acroléine, conservée dans l'eau, se change à la longue en acides acétique, formique et acrylique, et une substance qui a été nommée *disacryle*, $C^{12}H^{10}O^4$ (M. Redtenbacher).

La disacryle est blanche, pulvérulente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, les essences, les huiles grasses, les acides et les alcalis. La potasse en fusion s'unit à la disacryle, et les acides l'en séparent sans qu'elle subisse d'altération.

(*) SAPONIFICATION SULFURIQUE.

Les corps gras, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, présentent une série de phénomènes d'une grande netteté, que l'on désigne sous le nom de *saponification sulfurique* (1).

On sait qu'un corps gras neutre traité par la potasse se dédouble toujours en glycérine et en acide gras : l'acide sulfurique peut, comme les alcalis, opérer le dédoublement des corps gras

(1) Fremy, *Recherches sur la saponification sulfurique*.

neutres en acides gras et en glycérine. Tel est le résultat final de l'action de l'acide sulfurique sur les corps gras dans la saponification sulfurique; mais il se produit d'abord des phénomènes secondaires qui tiennent à la nature même de l'acide qui a été employé pour opérer le dédoublement.

Ainsi, l'oléine, la margarine et la stéarine se combinent intégralement avec l'acide sulfurique pour former des acides *sulfo-gras*; et ce n'est qu'à la longue que ces corps neutres se dédoublent en acides gras et en glycérine. De plus, les acides gras et la glycérine jouissent eux-mêmes de la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des acides doubles; aussi, lorsque les premiers acides sulfo-gras se décomposent, obtient-on quatre nouveaux acides doubles, qui sont les acides *sulfo-glycérique*, *sulfo-margarique*, *sulfo-stéarique* et *sulfoléique*. Ces acides se décomposent sous l'influence de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique et de la glycérine et laissent en même temps précipiter les acides oléique, margarique et stéarique. On voit donc que, dans la saponification sulfurique, la glycérine et les acides gras qui se produisent résultent de la décomposition, sous l'influence de l'eau, des acides doubles qui se sont d'abord formés.

Les acides gras qui prennent naissance dans la saponification sulfurique sont quelquefois identiques à ceux qui dérivent de la saponification par les alcalis; dans d'autres cas, ils diffèrent des acides ordinaires par les éléments de l'eau.

Les acides sulfo-gras formés par la combinaison des acides gras liquides avec l'acide sulfurique sont beaucoup plus stables que ceux qui sont produits par les acides solides. Ils sont solubles dans l'eau; leur saveur est amère; l'eau ne les décompose que très-lentement à la température ordinaire, mais cette décomposition est très-rapide lorsqu'on fait bouillir leur dissolution.

Quand on fait dissoudre dans l'eau froide un mélange d'acide sulfoléique et d'acide sulfo-margarique, et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps à la température ordinaire, l'acide sulfo-margarique se décompose presque complètement avant que la décomposition de l'acide sulfoléique ait commencé: cette différence dans la stabilité des deux acides sulfo-gras permet d'isoler les produits de leur décomposition.

Les acides sulfo-gras sont solubles dans l'eau pure et entièrement insolubles dans une eau qui tient en dissolution des sels alcalins, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, le sulfate de soude, les sels ammoniacaux, etc. Cette propriété a été mise à profit pour la purification des acides sulfo-gras.

Les acides sulfo-gras sont insolubles dans l'eau qui contient des acides en excès.

(*) Action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive.

L'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive a été examinée avec soin. Ce que nous dirons de la saponification sulfurique de cette huile est applicable aux autres corps gras.

L'huile d'olive peut être considérée comme un mélange ou une combinaison d'oléine et de margarine. Lorsqu'on traite cette huile par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, on forme d'abord des combinaisons de margarine et d'acide sulfurique, d'oléine et d'acide sulfurique, qui ne tardent pas à se doubler; 1° en acide sulfo-glycérique; 2° en acide sulfo-margarique (combinaison d'acide sulfurique et d'acide margarique); 3° en acide sulfoléique (combinaison d'acide oléique et d'acide sulfurique). Quand on reprend la masse par l'eau, l'acide sulfo-glycérique reste en dissolution, tandis que les deux acides sulfo-gras forment à la surface du liquide une masse sirupeuse qui est insoluble dans l'eau acide. En décantant cette eau et la remplaçant par de l'eau pure, on opère la dissolution des deux acides sulfo-gras. Cette liqueur, abandonnée à elle-même, se décompose lentement et donne naissance à quatre acides gras nouveaux (Fremy).

Le premier, isomérique avec l'acide margarique, a été nommé *acide métamargarique*. Son point de fusion est à 50 degrés, tandis que celui de l'acide margarique est à 60 degrés; il cristallise en petites lames micacées.

Le second, l'*acide hydromargarique*, diffère de l'acide margarique par 2 équivalents d'eau et fond à 68 degrés; il cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux.

Le troisième acide, l'*acide méta-oléique*, est isomérique avec l'acide oléique; il est à peine soluble dans l'alcool. Cette propriété permet de le distinguer facilement de l'acide oléique, qui se dissout dans l'alcool en toutes proportions.

Enfin, le quatrième acide est liquide; il est représenté dans sa composition par de l'acide oléique hydraté. On l'a nommé *acide hydroléique*.

Les deux acides liquides dont nous venons de parler, les acides méta-oléique et hydroléique, soumis à la distillation, se décomposent en donnant naissance à deux carbures d'hydrogène liquides, isomériques avec le gaz oléfiant. L'un, l'*oléène*, bout à 53 degrés: sa formule est $C^{12}H^{12}$; le second, l'*élaène*, bout à 110 degrés: sa formule est $C^{18}H^{18}$.

Action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras.

L'action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras a été

jusqu'à présent peu étudiée: on sait cependant que le suif et le beurre, traités par l'acide sulfurique, donnent des acides qui ont exactement la même composition que ceux qui se produisent par l'action des alcalis.

En voyant, du reste, avec quelle facilité les corps gras neutres se transforment en acides gras, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, il était permis de croire que la saponification sulfurique serait employée un jour dans la fabrication des bougies stéariques.

Cette prévision s'est réalisée: il existe, en effet, un procédé de fabrication des bougies stéariques qui est fondé en grande partie sur la saponification sulfurique.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NEUTRES.

Les trois substances qui constituent la plupart des corps gras, soit d'origine végétale, soit d'origine animale, sont la *stéarine*, la *margarine* et l'*oléine*. On comprend dès lors que les huiles végétales et les graisses animales doivent offrir un grand nombre de propriétés communes. Le plus souvent, la petite quantité de matières colorantes, sapides ou odorantes, qu'elles contiennent, modifie à peine leurs propriétés chimiques.

Les corps gras qui existent dans les graines des végétaux sont ordinairement enfermés dans des cellules; la chaleur ne suffirait pas pour rompre ces cellules, il faut les briser par trituration; on comprime ensuite à la presse les graines dont les cellules ont été brisées, et souvent on ajoute l'action de la chaleur à celle de la pression.

Dans quelques cas, on déplace la matière grasse contenue dans les graines en soumettant celles-ci à l'action de l'eau; il est rare qu'on emploie les dissolvants pour extraire les huiles des végétaux.

Les huiles ont une consistance tout à fait variable: quelques-unes peuvent rester liquides sous l'influence d'un froid assez considérable; d'autres, comme l'huile d'olive, se solidifient toujours en hiver; quelques-unes enfin présentent une consistance de graisse: tels sont les beurres de palme, de coco et de cacao.

Les huiles sont plus légères que l'eau; leur densité varie entre 0,919 et 0,970.

L'air agit différemment sur elles: les unes sèchent rapidement, et sont nommées *huiles siccatives*; d'autres, au contraire, portent le nom d'*huiles non siccatives*, et ne se résinifient que très-lentement.

Pendant leur dessiccation, les huiles absorbent de l'oxygène. Cette absorption se fait régulièrement; elle est favorisée par l'action de la chaleur. Ainsi une huile de noix, qui en six mois n'avait absorbé que 20 à 30 fois son volume d'oxygène, a pu absorber 80 volumes d'oxygène dans le mois suivant (Th. de Saussure).

Lorsqu'une huile s'oxyde à l'air, sa température s'élève rapidement, et l'on cite des exemples d'incendies causés par l'inflammation spontanée des huiles au moment de leur oxydation. Ces sortes de combustions sont assez fréquentes lorsque les huiles sont divisées par certaines matières organiques, comme le coton.

Des huiles que l'on conserve dans des caves peuvent absorber une assez grande quantité d'oxygène pour que l'atmosphère de ces caves devienne impropre à la respiration.

On admet généralement que les huiles sont formées par le mélange ou la combinaison de la margarine avec l'oléine.

On trouve dans les huiles des oléines de différentes natures, les huiles non siccatives diffèrent des huiles siccatives, non-seulement par leurs propriétés, mais aussi par leur composition (Boudet et Pelouze).

L'oléine des huiles non siccatives peut se transformer en une matière solide (*l'étalidine*) sous l'influence des acides azotique et hypo-azotique, ou par l'action de l'azotate de protoxyde de mercure, lorsque ce sel, ayant été préparé à froid, contient en dissolution une certaine quantité d'acide hypo-azotique. Ce fait important, découvert par Poutet de Marseille, a été ensuite examiné avec soin par M. Félix Boudet; il peut servir à reconnaître différents mélanges d'huiles. L'huile d'olive, en effet, se solidifie sous l'influence du proto-azotate de mercure, tandis que l'huile de graines, et particulièrement celle d'œillette, qu'on emploie souvent pour frauder l'huile d'olive, ne se solidifie pas. En soumettant donc un mélange d'huile d'olive et d'huile de graines à l'action du proto-azotate de mercure, on peut en quelque sorte, d'après la consistance que prend le mélange, reconnaître la proportion des huiles qui le constituent.

Les huiles, exposées à l'air, deviennent acides et contractent une odeur désagréable: c'est ce phénomène qui porte le nom de *rancissement*; l'huile, dans ce cas, éprouve une espèce de fermentation qui est due à l'influence des corps azotés qu'elle tient en dissolution. On peut éviter, jusqu'à un certain point, le rancissement des huiles en les chauffant fortement; la chaleur coagule la matière azotée et en paralyse l'action.

Les huiles, soumises à l'influence de la chaleur, se transforment d'abord en acide margarique, en acide oléique et en glycé-

rine; elles donnent ensuite naissance aux produits de décomposition de ces trois corps.

Le chlore et le brome agissent sur les huiles et forment des produits bromés et chlorés qui n'ont pas encore été examinés.

L'action de l'acide azotique sur les différentes huiles donne naissance d'abord à un acide particulier, et produit en outre constamment des acides cyanhydrique et œnanthylrique (M. Larrivière).

(*) HUILE D'OLIVE.

Cette huile s'obtient principalement en Provence, en Italie, en Espagne et sur les côtes d'Afrique. On récolte les olives quelque temps avant leur maturité; on les écrase et on les presse à froid: cette première opération donne de l'*huile fine* ou *vierge*. Pour retirer une nouvelle quantité d'huile des olives comprimées, on les soumet à l'action de l'eau chaude, qui donne une huile de deuxième qualité. Il existe encore, dans le commerce, une huile d'olive de qualité inférieure, qu'on obtient en abandonnant à la fermentation les olives entières ou le résidu qu'elles laissent après la compression.

Dans l'extraction de l'huile d'olive, il faut avoir soin de presser les olives dès qu'elles sont écrasées; car en attendant quelque temps, il se manifeste dans la masse une sorte de fermentation qui nuit beaucoup à la qualité de l'huile.

L'huile d'olive commence à se congeler à quelques degrés au-dessus de zéro; elle rancit facilement, ce qui tient à l'altération d'une matière qu'elle tient en dissolution et qui lui donne sa saveur agréable. Sa densité à 12 degrés est égale à 0,9192. Elle est solidifiée rapidement par l'azotate de protoxyde de mercure. Pour l'essayer, on la bat avec le douzième de son poids de ce sel: on reconnaît ainsi la présence d'un dixième et souvent d'un vingtième d'huile d'œillette dans l'huile d'olive. Ce procédé d'essai est suffisant, car, au-dessous d'un dixième, la fraude ne présente plus d'intérêt.

L'huile d'olive refroidie, comprimée, puis traitée à diverses reprises par l'éther, laisse cristalliser confusément une matière blanche dont le point de fusion ne peut être porté au delà de 20 degrés. Cette matière est une véritable combinaison d'oléine et de margarine, que la saponification transforme en un mélange d'acide oléique, d'acide margarique et de glycérine.

(*) HUILE DE LIN.

Cette huile s'extrait des semences du lin commun qui en four-

nissent un peu plus du cinquième de leur poids. Elle a une couleur jaunâtre et une odeur faible. Sa densité est représentée par 0,939 à 12 degrés. C'est une des huiles que le froid congèle le plus difficilement; elle ne se solidifie qu'à 15 ou 20 degrés au-dessous de zéro. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid, dans 5 parties d'alcool bouillant, et dans 1,6 partie d'éther.

L'huile de lin est une des huiles les plus siccatives. Cette propriété, si utile pour la fabrication des vernis gras et la préparation des couleurs à l'huile, devient beaucoup plus prononcée dans l'huile de lin qui a été soumise pendant quelques heures à l'ébullition avec de la litharge ou du bi-oxyde de manganèse. La dessiccation de l'huile de lin est due à une absorption d'oxygène. Au bout de quelques années d'exposition à l'air, elle se résinifie complètement.

L'huile de lin lithargyrée sert à préparer l'encre des imprimeurs, les vernis noirs sur cuir, les taffetas gommés, etc. On peut lui donner la consistance et, jusqu'à un certain point, l'élasticité du caoutchouc, et l'employer à préparer des sondes et plusieurs autres instruments de chirurgie.

L'huile de lin et les autres huiles siccatives ne donnent pas d'oléine avec l'acide hypo-azotique, elles restent liquides en présence de cet acide. Ces mêmes huiles contiennent une proportion d'hydrogène beaucoup moins considérable que les huiles siccatives. Les acides liquides retirés des huiles siccatives ne donnent pas d'acide oléique et contiennent moins d'hydrogène que les acides gras des huiles non siccatives (Boudet et Pelouze).

L'huile de lin fraîche et pressée à froid est facilement saponifiable; elle produit avec la soude un savon jaune et mou. L'acide chlorhydrique sépare de la dissolution aqueuse de ce savon une huile liquide qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acide margarique. L'acide gras liquide extrait de l'huile de lin est différent de l'acide oléique; on l'a nommé *acide linoléique*. L'acide linoléique a pour formule $C^{18}H^{30}O^2,HO$ (M. Sacc).

L'huile de lin, chauffée avec l'acide azotique étendu de 4 fois son poids d'eau, prend une belle couleur rouge et donne lieu à un dégagement de gaz sans odeur nitreuse. En prolongeant l'action de l'acide azotique sur cette huile, les vapeurs nitreuses apparaissent en abondance, et il se forme dans le mélange une espèce de membrane visqueuse, élastique, présentant, quand on l'étire, l'éclat de la soie. Cette substance jaunit bientôt et se solidifie en se changeant en une résine d'un brun rouge qui est mêlée à de l'acide margarique. L'eau mère acide

laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

L'huile de lin donne, par l'action de l'acide azotique, les acides pimélique, subérique, succinique et tous les produits de l'oxydation de l'acide margarique.

L'huile de lin, exposée à une haute température, forme une glu épaisse comme de la térébenthine. En faisant bouillir pendant plusieurs heures ce résidu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on obtient une matière de consistance emplastique qui durcit par l'exposition à l'air. Cette matière s'amollit, sans toutefois se fondre, par la chaleur de l'eau bouillante et acquiert une grande élasticité; elle a beaucoup de ressemblance avec le caoutchouc ordinaire. Elle se gonfle considérablement dans l'éther et se dissout dans l'essence de térébenthine et dans le sulfure de carbone: une dissolution de potasse concentrée la durcit: elle se dissout, au contraire, dans les liqueurs alcalines très-étendues, et reproduit par les acides un corps semblable au caoutchouc. Elle est très-soluble dans une dissolution alcoolique de potasse caustique: les acides la précipitent de cette dissolution.

La transformation des huiles siccatives, et en particulier de l'huile de lin, en une espèce de caoutchouc (*caoutchouc des huiles*), provoqueront sans doute quelques nouvelles applications de cette huile.

La dissolution étherée du *caoutchouc des huiles* peut servir à préparer des étoffes imperméables (M. Jonas).

Les huiles fournissent une quantité d'autant plus grande de ce caoutchouc qu'elles sont plus siccatives; les huiles de noix et de lin en donnent 8 ou 10 fois autant que l'huile d'œillette.

(*) HUILE DE RICIN.

Cette huile, qui est très-employée en médecine comme purgatif, se distingue des autres huiles par sa solubilité dans l'alcool et par les produits de sa saponification, qui sont différents de ceux formés par les autres huiles.

Cette huile a été surtout étudiée par MM. Bussy et Lecanu.

Parmi les produits de la saponification de l'huile de ricin par la potasse se trouve un acide qui a reçu le nom d'*acide ricinoléique* $C^{18}H^{30}O^2,HO$.

Cet acide donne, par la distillation avec de la potasse très-concentrée, du sébate de potasse, de l'hydrogène et une huile

volatile, transparente, oléagineuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, d'une saveur aromatique et agréable, qui a pour formule $C^{16}H^{32}O^2$. Cette substance se comporte dans ses réactions comme l'alcool caprylique (Bouis).

(*) HUILE DE PALME.

Cette huile est retirée par expression des amandes du fruit d'une espèce de palmier qui croît principalement en Guinée et au Sénégal.

L'huile de palme fond à 29 degrés; elle a une odeur agréable, une couleur jaune; on la décolore en la soumettant à l'action combinée de l'air, de l'eau et d'une température d'environ 100 degrés.

L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre, fusible à 50 degrés, la *palmitine*, que les alcalis hydratés transforment en glycérine et en *acide palmitique*. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec une matière colorante jaune et un ferment qui transforme peu à peu la palmitine en glycérine et en acide palmitique. L'huile de palme récente ne contient que de très-faibles quantités d'acides gras libres, mais elle s'acidifie peu à peu et subit une véritable *saponification spontanée*. Son point de fusion s'élève alors, et elle peut contenir au bout d'un temps suffisant jusqu'aux quatre cinquièmes de son poids d'acide libre (Boudet et Pelouze).

Les corps gras soumis à l'action du suc pancréatique présentent un phénomène semblable. Ce suc détermine en quelques heures la transformation des corps gras neutres en acides gras et en glycérine (MM. Bernard et Barreswil).

(*) ACIDE PALMITIQUE. $C^{32}H^{64}O^4 = C^{32}H^{31}O^3, HO$.

Cet acide a été découvert dans le savon d'huile de palme, dont il constitue la plus grande partie (Fremy). Il est identique à l'acide éthérique, et très-probablement aussi à l'acide qui prend naissance quand on traite par la potasse fondue plusieurs corps gras, et particulièrement les acides oléique et élaïdique.

L'acide palmitique pur fond à 58 degrés. La distillation l'altère légèrement; elle abaisse son point de fusion, mais on retrouve la plus grande partie de cet acide en le faisant cristalliser dans l'alcool. L'éther qu'il forme, lorsqu'on traite la dissolution alcoolique par le gaz acide chlorhydrique, a pour formule $C^{32}H^{31}O^3, C^4H^5O$.

L'acide palmitique cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes qui ressemblent à l'acide margarique. Le chlore l'altère en produisant de l'acide chlorhydrique et divers acides gras chlorés.

L'acide palmitique impur, tel qu'on l'obtient directement en décomposant le savon d'huile de palme par un acide, contient, indépendamment de l'acide palmitique et d'un acide liquide, un nouvel acide volatil, fusible à 51 degrés, complètement inaltérable par l'acide azotique, et qui a pour formule $C^{31}H^{31}O^4$. La composition de cet acide (*acide palmitonique*) a été confirmée par les analyses de plusieurs sels et de l'éther palmitonique.

L'acide palmitique se transforme en acide palmitonique, lorsqu'on expose pendant longtemps au contact de l'air le premier de ces acides à une température de 250 à 300 degrés. 1 équivalent de carbone et 1 équivalent d'hydrogène sont enlevés à l'état d'acide carbonique et d'eau.

L'huile de palme est l'objet d'un commerce considérable, surtout en Angleterre, où l'on emploie annuellement une vingtaine de millions de kilogrammes de cette huile à la fabrication des savons et des bougies. Après l'avoir décolorée, on peut en séparer, par une pression convenablement ménagée, une huile liquide et une substance solide, fusible entre 45 et 49 degrés (palmitine presque pure), avec laquelle on fait directement des bougies. L'huile fluide et l'huile dans son état naturel servent à fabriquer des savons.

(*) BEURRE DE CACAO.

Pour extraire le beurre de cacao des fèves de cacao, on les réduit dans un mortier légèrement chauffé en une pâte que l'on mêle avec une petite quantité d'eau et que l'on exprime dans une toile entre deux plaques métalliques préalablement chauffées dans l'eau bouillante.

Le beurre de cacao présente une saveur et une odeur agréables; il est blanc, demi-transparent, insoluble dans l'eau, soluble, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Après un grand nombre de cristallisations dans l'éther, il fond à 29 degrés. Sa densité est égale à 0,91.

La partie solide du beurre de cacao, séparée de la partie liquide, qui paraît être de l'oléine, semble être une combinaison définie d'oléine et de stéarine (Boudet et Pelouze).

(*) ACIDE CÉNANTHIQUE. $C^{14}H^{13}O^2, HO.$

L'acide cénanthique libre ou combiné avec l'éther *éther cénanthique* a été trouvé dans le vin (MM. Liebig et Pelouze). Ce même éther se rencontre dans l'eau-de-vie de marc, où il se trouve mêlé avec de l'alcool amylique (M. Balard).

On peut facilement obtenir l'acide cénanthique en traitant l'éther cénanthique par une dissolution chaude et concentrée de potasse ou de soude caustique. Il se dégage de l'alcool et il reste un savon qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide cénanthique se sépare immédiatement et vient former, à la surface de la liqueur, une couche huileuse qu'on décante et qu'on lave à l'eau chaude. L'acide est ensuite desséché sur le chlorure de calcium ou dans le vide.

L'acide cénanthique est incolore, sans saveur ni odeur bien sensibles; il a une consistance butyreuse, il est très-fusible, rougit le tournesol, et se dissout en proportion considérable dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Son point d'ébullition s'élève peu à peu de 260 à 295 degrés. Les premiers produits de la distillation sont de l'eau et de l'acide hydraté. L'acide qui distille ensuite est anhydre et a pour formule $C^{14}H^{13}O^2$.

L'acide cénanthique anhydre a un point d'ébullition et un point de fusion plus élevés que l'acide monohydraté. Il se combine directement avec l'eau et reproduit l'acide ordinaire.

(*) ÉTHÉR CÉNANTHIQUE. $C^{14}H^{13}O^2, C^8H^5O.$

Cet éther existe dans tous les vins et leur communique l'odeur particulière qui les caractérise.

Lorsqu'on soumet à la distillation de grandes quantités de vin ou de lie de vin, on obtient, à la fin de l'opération, une substance huileuse qui est un mélange d'acide et d'éther cénanthiques. L'éther brut, soumis à une distillation ménagée, laisse distiller l'éther cénanthique presque pur, si l'on a soin de ne recueillir que le premier quart du produit.

On peut obtenir plus facilement l'éther pur, en agitant l'éther brut avec une dissolution chaude de carbonate de soude qui dissout l'acide libre sans altérer l'éther. Le mélange, devenu laiteux, doit être soumis pendant quelques instants à l'ébullition: l'éther s'en sépare et forme, à la surface du liquide

aqueux, une couche que l'on peut enlever facilement. En faisant subir à l'éther un second traitement semblable au premier et l'agitant ensuite avec du chlorure de calcium, on l'obtient tout à fait pur.

L'éther cénanthique est liquide, très-fluide, d'une saveur âcre et désagréable, d'une odeur de vin excessivement forte et presque enivrante. Il est très-soluble dans l'alcool et les éthers. Sa densité est égale à 0,862; il bout à 230 degrés; sa vapeur, qui est très-inflammable, a une densité représentée par 10,477. Un volume de cet éther est formé d'un demi-volume d'acide cénanthique et d'un demi-volume d'éther.

L'éther cénanthique est décomposé par les alcalis hydratés avec beaucoup plus de facilité que les autres éthers gras. Il n'est altéré ni par les carbonates alcalins ni par l'ammoniaque.

Pour reproduire l'éther cénanthique, on chauffe à 150 degrés un mélange de 5 parties de sulfovinat de potasse et de 1 partie d'acide cénanthique hydraté. Il se forme, à la surface du mélange, un liquide huileux composé d'éther et d'acide cénanthiques; on sépare ce dernier acide par une dissolution chaude de carbonate alcalin.

L'*éther cénanthique de l'esprit de bois* $C^{14}H^{13}O^2, C^8H^5O$, peut être préparé en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide cénanthique (M. Cahours).

L'éther cénanthique n'existe pas dans le jus de raisin; on doit donc le considérer comme un produit de la fermentation. L'odeur des vins vieux, beaucoup plus forte que celle des vins nouveaux, semble indiquer que l'éther cénanthique continue à se former pendant le travail qui suit la fermentation.

(*) MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE.

(*) GRAISSE HUMAINE.

La graisse humaine ne donne, par la saponification, que de l'acide oléique et de l'acide margarique: on la considère donc comme un mélange d'oléine et de margarine.

L'oléine que l'on trouve dans la graisse humaine appartient à la série des oléines non siccatives, car l'acide hypo-azotique la transforme en élaïdine.

(*) SUIF.

On désigne sous le nom de *suiif* les différentes graisses des herbivores. Les masses de graisse extraites par les bouchers portent