

N° D'ORDRE.

178.

H. F. u. f. 167. (vi 1)  
**THÈSES**

PRÉSENTÉES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

**PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,**

Préparateur de Chimie au Collège de France

**THÈSE DE CHIMIE. MÉMOIRE SUR LES COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC  
LES ACIDES ET SUR LA SYNTHÈSE DES PRINCIPES IMMÉDIATS  
DES GRAISSES DES ANIMAUX.**

PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **16** Juillet 1854 devant la Commission  
d'examen.

MM. DUMAS, *Président.*

BALARD,  
DESAINS,

} *Examineurs.*



**PARIS,**

**MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE**

**de l'École Polytechnique, du Bureau des Longitudes,**

Rue du Jardinets, 12.



# ACADÉMIE DÉP<sup>LE</sup> DE LA SEINE.

## FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

<b>Doyen.</b> .....	MILNE EDWARDS, Professeur..	Zoologie, Anatomie, Physiologie.
<b>Professeurs honoraires.</b>	Le baron THENARD.	
	BIOT.	
	MIRBEL.	
	PONCELET.	
<b>Professeurs.</b> .....	CONSTANT PREVOST.....	Géologie.
	DUMAS.....	Chimie.
	DESPRETZ.....	Physique.
	STURM.....	Mécanique.
	DELAFOSSÉ.....	Minéralogie.
	BALARD.....	Chimie.
	LEFÉBURE DE FOURCY...	Calcul différentiel et intégral.
	CHASLES.....	Géométrie supérieure.
	LE VERRIER.....	Astronomie physique.
	DUHAMEL.....	Algèbre supérieure.
	CAUCHY.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	GEOFFROY-SAINT-HILAIRE.	Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
	LAMÉ.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	DELAUNAY.....	Mécanique physique.
PAYER.....	Botanique.	
C. BERNARD.....	Physiologie générale.	
P. DESAINS.....	Physique.	
<b>Agrégés.</b> .....	MASSON.....	} Sciences physiques.
	PELIGOT.....	
	BERTRAND.....	} Sciences mathématiques.
	J. VIEILLE.....	
DUCHARTRE.....	Sciences naturelles.	
<b>Secrétaire.</b> .....	E. P. REYNIER.	

---

# THÈSE DE CHIMIE.

---

## MÉMOIRE

Sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux ;

---

Les graisses des animaux, les huiles fixes des végétaux sont formées par le mélange d'un certain nombre de principes neutres et définis, parmi lesquels la stéarine, la margarine et l'oléine occupent le premier rang. Associés en proportions variables, ces principes constituent, d'une part, l'huile d'olives, l'huile d'amandes douces, etc.; de l'autre, ils forment la graisse d'homme, le suif de bœuf et de mouton, l'axonge, la graisse d'oie, etc., c'est-à-dire la plupart des huiles et des graisses. Unis à certains composés odorants de nature analogue, la butyrine, la phocénine, etc., ils forment la partie grasse du lait, c'est-à-dire le beurre, et diverses huiles de poissons.

Les principes définis que je viens d'indiquer jouissent d'une propriété commune et caractéristique : sous des influences très-diverses, ils se résolvent en deux composés distincts : un acide gras, d'une part, la glycérine, de l'autre. A chaque principe neutre correspond un acide gras particulier.

Certains des acides gras, mis en liberté, constituent la bougie. Unis aux alcalis, ils forment le savon. Quant à la glycérine, c'est une matière liquide, sucrée, semblable à un sirop.

Le présent travail a pour objet de recombinaison la glycérine et l'acide gras ainsi produits par des agents chimiques: il est relatif à la préparation artificielle des principes neutres des corps gras naturels, c'est-à-dire à la synthèse de ces corps eux-mêmes.

L'étude de ces diverses substances, corps gras neutres naturels, acides gras, glycérine, la connaissance de leur rôle et de leurs rapports a présenté diverses phases qu'il importe de rappeler ici.

#### HISTORIQUE.

1. La glycérine, découverte en 1779 par Scheele (1), fut regardée d'abord comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle :

« La portion grossière du parenchyme qui a été entraînée avec les premières portions d'huile exprimée, se sépare et se précipite la première, ensuite la fécule verte et colorée, puis la fécule amilacée; enfin le mucilage gommeux se dépose le dernier, et souvent même il en reste une portion en véritable dissolution ou combinaison avec le suc huileux : c'est cette portion qui forme ce que Scheele a nommé le principe doux des huiles... C'est elle qui donne à l'huile, quand on la brûle, les flocons épais qui la troublent et qui diminuent plus ou moins sa combustibilité (2). »

2. La nature et le rôle des acides gras n'étaient pas moins méconnus. A la vérité, Berthollet avait attribué la

(1) Dans la préparation de l'emplâtre simple. Cf. SCHEELÉ, *Opuscula*, tome II, pages 175, 178; il a constaté la formation de la glycérine avec les huiles d'olives, d'amandes, de lin, de navette, ainsi qu'avec le beurre et l'axonge.

(2) Cf. FOURCROY, *Système des Connaissances chimiques*, tome VII, pages 142, 323, 329, 374 (non ix).

formation des savons à l'affinité de l'huile pour l'alcali ; il avait regardé « les savons comme des composés dans lesquels des bases salifiables étaient neutralisées par des » matières grasses dont l'action était analogue à celle des » acides (1). » Mais Fourcroy, à la suite de ses recherches sur le gras du cadavre (2), avait substitué à ces idées rationnelles une théorie nouvelle. Il attribue la formation des savons et des emplâtres à l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou des oxydes métalliques. Les beurres végétaux, les cires, la matière concrète du gras de cadavre, celle que produit le savon décomposé par un acide, le blanc de baleine, la cholestérine, sont confondus par lui sous le nom générique d'adipocire et regardés comme des espèces « d'oxydes d'huiles fixes ; » ils doivent leur naissance à une fixation d'oxygène dans ces huiles.

En 1815, au moment même des découvertes de M. Chevreul, M. Braconnot rejette les idées de Fourcroy (3) : mais il ignore le rôle de la glycérine et se borne à dire vaguement : « Lorsqu'on fait agir un acide ou un alcali sur » le suif, les trois principes qui le constituent, savoir » l'hydrogène, l'oxygène et le carbone, qui étaient dans » un état d'équilibre, se séparent et se combinent dans un » autre ordre pour donner naissance à de l'adipocire et à » une huile très-fusible soluble dans l'alcool. »

3. Les notions actuelles sur la constitution des graisses, sur la nature et le rôle respectif de la glycérine et des acides gras, sont dues entièrement à M. Chevreul. Dans ses *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, il montre

(1) CHEVREUL, *Annales de Chimie*, tome LXXXVIII, page 226. Rappelons pour mémoire l'opinion des chimistes qui ont précédé l'école pneumatique. Ces chimistes étudiaient les matières organiques par distillation et croyaient à la préexistence des produits ainsi obtenus. Ils appliquaient ce principe à l'acide obtenu par la distillation des graisses, acide formé par un mélange d'acides gras proprement dits et d'acides pyrogénés.

(2) *Annales de Chimie*, tome III, page 129; tome V, page 154; tome VIII, pages 17, 23, 31, 67.

(3) *Annales de Chimie*, tome XCIII, page 271.

que toute une classe de ces corps est susceptible de se réduire par l'action des alcalis en deux parties distinctes, avec fixation d'eau : *un corps gras acide*, d'une part, lequel demeure uni à l'alcali (savon), la glycérine de l'autre. Il établit la relation précise qui existe entre les acides gras souvent multiples produits par la saponification, et les principes immédiats neutres et définis dont le mélange en proportions indéfinies forme les corps gras neutres.

4. De là deux hypothèses : ou bien la stéarine, l'oléine, la butyrine, etc., « sont formées d'oxygène, de carbone et » d'hydrogène dans des proportions telles, qu'une portion » de leurs éléments représente un acide gras fixe ou volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente » la glycérine ; » ou bien la stéarine, l'oléine, etc., « sont » des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe » ou volatil, et de glycérine anhydre, » constitution analogue à celle des éthers.

5. Un autre groupe « renferme la cétine, qui est caractérisée par la propriété de se transformer en acides » margarique et oléique et en éthyl. » La constitution de la cétine donne lieu aux mêmes hypothèses (1).

6. Le dernier point de vue a été depuis développé et vérifié de plus en plus. D'une part, MM. Dumas et Peligot ont confirmé les analogies de l'éthyl et de l'alcool, analogies signalées par M. Chevreul. Ils ont formé avec ce corps des combinaisons entièrement semblables soit aux éthers, soit à la cétine (2). De l'autre, M. Pelouze a produit avec la gly-

(1) CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras* : sur la saponification, page 320; sur la composition des graisses, pages 399 et 286; sur l'analogie des corps gras neutres et des éthers, page 445; sur la constitution des principes immédiats des graisses, pages 392 et 442; sur la cétine, pages 161 et 170.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXII, page 5. D'après les recherches de M. Brodie (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXVII, page 180, et tome LXXI, page 144), plusieurs cires ont une constitution semblable à celle de la cétine. La saponification complète de la cire, exécutée par M. Chevreul, saponification qui présente les mêmes caractères que celle de la cétine (LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, traduction française, tome II, page 301), permettait d'entrevoir ce résultat.

cérine les acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, semblables aux acides viniques (1). Il a obtenu, avec M. Gélis, la butyrine, « la première matière grasse neutre artificielle. » Depuis, Berzelius a préparé les tartroglycérates (2).

7. J'ai réussi à généraliser ces derniers résultats et à combiner la glycérine, tant avec les acides gras proprement dits qu'avec d'autres acides, soit organiques, soit minéraux.

Les corps ainsi produits sont neutres et incapables de s'unir immédiatement aux alcalis. Certains reproduisent les corps gras naturels. Ils appartiennent à plusieurs séries de combinaisons différentes dont tous les termes peuvent se représenter par l'acide, plus la glycérine, moins de l'eau. Produits par synthèse directe, ils se résolvent en acide et glycérine sous les influences les plus variées.

8. Je partagerai les corps que j'ai obtenus en trois groupes : combinaisons de la glycérine avec les acides gras proprement dits, combinaisons avec divers acides organiques, combinaisons avec les acides minéraux. J'exposerai ensuite les propriétés d'une combinaison que j'ai produite entre la glycérine et l'alcool.

## I. — COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES GRAS PROPREMENT DITS.

### A. *Acides gras fixes.*

#### § 1. STÉARINES.

L'acide stéarique [fusible à 70 degrés, préparé par la méthode de M. Chevreul (3)] forme avec la glycé-

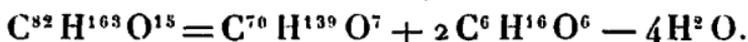
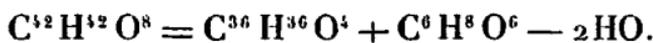
(1) Sur l'acide sulfoglycérique, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIII, page 19; sur l'acide phosphoglycérique; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 718; sur la butyrine, *Nouvelles Annales de Chimie et de Physique*, tome X, page 455.

(2) Rapport annuel présenté le . . . . 1847, trad. française, page 260.

(3) *Recherches sur les corps gras*, page 206. J'ai préféré cette méthode, bien que plus longue, à celle récemment proposée par M. Heintz. Dans le procédé de M. Heintz (précipitation fractionnée par l'acétate de plomb des

rine (1) trois combinaisons neutres : la monostéarine, la distéarine et la tristéarine ; cette dernière, identique avec la stéarine naturelle.

### I. Monostéarine.



1. La monostéarine s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trente-six heures dans un tube fermé à la lampe, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. La glycérine et l'acide demeurent superposés, sans qu'il paraisse y avoir à aucun moment dissolution réciproque. La matière neutre produite est également insoluble dans la glycérine. Après refroidissement, on ouvre le tube, dans lequel aucun gaz ne s'est développé, et l'on sépare la couche solide qui surnage l'excès de glycérine.

On l'introduit dans un ballon ; on la fond, on y ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte pour séparer l'acide stéarique non combiné qui s'y trouve en proportion notable, et on maintient le tout à 100 degrés pendant un quart d'heure ; cela fait, on épuise par l'éther bouillant (2).

acides gras, privés d'acide oléique et dissous dans l'alcool bouillant, (Cf. *Jahresb. von J. Liebig, für 1851*, page 447), la séparation des acides gras commence avec une grande rapidité. Du premier coup on obtient un acide fusible à 67 degrés, comme je l'ai vérifié ; mais dans ce mélange bouillant d'acides gras, d'alcool et d'acide acétique, se forment aisément des éthers de ces acides gras, et ces éthers sont ensuite difficiles à séparer complètement. Or, dans la présente recherche, j'avais surtout à éviter la présence d'une matière neutre dans mes acides gras.

(1) La glycérine que j'ai employée dans toutes ces recherches m'a été donnée obligeamment par M. Boudault. Elle provenait d'une préparation d'emplâtre ; après un traitement par l'hydrogène sulfuré, elle présentait les caractères d'une grande pureté.

(2) Ce procédé pour séparer une matière grasse neutre mélangée avec un acide gras n'est autre que celui appliqué par M. Chevreul à l'extraction de l'éthal, procédé peu ou point modifié ici (*Recherches sur les corps gras*, page 240). Dans l'extraction des matières que j'ai produites, l'éther bouillant dissout souvent quelques traces de glycérine qui se retrouvent plus

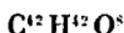
(J'ai vérifié que l'acide stéarique est entièrement retenu par la chaux dans ces conditions. L'oxyde de plomb n'a pas la même efficacité.)

On obtient ainsi une matière neutre (vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant), blanche, très-peu soluble dans l'éther froid, cristallisant en très-petites aiguilles biréfringentes. Ces aiguilles microscopiques se groupent d'ordinaire en grains arrondis.

2. L'analyse de ce corps a fourni :

I.	M.	0,221	CO <sup>2</sup> .	0,573	HO.	0,249	C.	70,7	H.	12,5	
II.	M.	0,242	CO <sup>2</sup> .	0,623	HO.	0,2635	C.	70,2	H.	12,1	
							D'où.....	C.	70,4	H.	12,3

La formule



exige :

$$C \dots \dots 70,4 \quad H \dots \dots 11,7 \text{ (1)}$$

Les analyses ont été terminées dans un courant d'oxygène, comme toutes celles qui vont suivre.

3. La monostéarine fond à 61 degrés et se solidifie à 60 en

tard mélangées avec la matière neutre. Il suffit de faire bouillir cette dernière avec un peu d'eau pour l'en débarrasser. On peut encore, et cette précaution est indispensable quand il s'agit des combinaisons liquides, on peut encore ajouter une certaine quantité d'eau dans le tube où se trouvent mélangés l'acide gras neutralisé et le corps neutre produit. On agite alors avec l'éther froid que l'on décante et que l'on filtre. En présence de l'eau en excès, l'éther froid ne dissout pas la glycérine.

(1) Pour la formule de l'acide stéarique  $C^{16}H^{36}O^4$ , Cf. Heintz dans *Annalen der Chemie und Pharmacie* (décembre 1852), tome LXXXIV, page 299). La composition trouvée par M. Chevreul (*Recherches sur les corps gras*, page 21) s'accorde parfaitement avec cette formule, pourvu qu'on la rapporte au poids atomique actuellement adopté pour le carbone. En effet, les nombres de M. Chevreul se ramènent à C = 76,3; H = 12,4. Or, la formule  $C^{16}H^{36}O^4$  exige C = 76,1, H = 12,7.

Cette réduction se fait en partant des données suivantes admises par M. Chevreul : 1 litre CO<sup>2</sup> pèse 18<sup>r</sup>,98033; 1 litre O pèse 1,43288. Donc, l'atome du carbone =  $\frac{54,805}{143,228} \times 100 = 38,265 = \frac{1}{2} 76,53$ .

Il est aisé de voir que si une analyse a été calculée avec ces nombres, il suffit de retrancher  $\frac{1}{2}$  du poids de carbone pour ramener les résultats au

formant une masse dure et cassante semblable à de la cire. Ces points de fusion et de solidification sont les mêmes pour le premier dépôt formé dans la solution éthérée, pour le deuxième et pour la substance contenue dans les eaux mères de ce second dépôt. Cette identité atteste l'homogénéité de la substance.

4. La monostéarine distille sans s'altérer dans le vide barométrique; cette expérience exige de grandes précautions. Chauffée à l'air libre dans un tube fermé par un bout, elle se décompose avec production d'acroléine. Sur une lame de platine, elle commence à se volatiliser, puis elle jaunit peu à peu, prend feu et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Elle laisse ainsi un charbon qui brûle aisément et sans résidu.

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle se saponifie en quelques heures, et reforme de la glycérine et de l'acide stéarique, fusible à 70 degrés. Le poids de la glycérine ainsi reproduite monte presque au quart du poids de la monostéarine; la formule indique 26 pour 100.

Cette détermination présentant quelques difficultés en raison de la volatilité de la glycérine, je crois devoir indiquer par quelle voie j'y suis arrivé. La monostéarine a été introduite dans un tube avec de l'oxyde de plomb et de l'eau mêlée d'alcool; ce tube fermé à la lampe et maintenu à 100 degrés jusqu'à ce que la stéarine cessât de cristalliser dans l'alcool du tube, par refroidissement. Puis j'ai ou-

poids atomique 75. Ainsi 275 parties de  $\text{CO}^2$  répondent avec l'ancien poids atomique..... 76,5 à 76,09 de carbone;  
avec le poids atomique actuel..... 75,0 à 75,00 de carbone;

$$\text{Différence..... } 1,09 = \frac{1}{70} (76,09).$$

J'ai fait la même réduction pour toutes les analyses de M. Chevreul citées dans ce Mémoire.

L'introduction du nouveau coefficient dans les calculs relatifs à la dilatation des gaz par la chaleur n'exerce pas d'influence appréciable sur ces résultats.

vert la pointe du tube, j'ai décanté la couche aqueuse, divisé et lavé l'oxyde de plomb et réuni les eaux de lavage à la couche aqueuse. Le tout a été évaporé dans le vide à la température ordinaire, et la glycérine pesée. Elle retenait ainsi un peu d'oxyde de plomb qui a été précipité par l'hydrogène sulfuré, pesé et déduit.

Ces précautions minutieuses, saponification en vase clos et évaporation dans le vide, sont nécessaires et peut-être même encore insuffisantes en raison de la volatilité de la glycérine. Pour donner une idée de cette volatilité, il suffira de dire que 0,106 de glycérine provenant de la saponification précédente (oxyde de plomb déduit) ayant été étendus d'eau, traités par l'hydrogène sulfuré, filtrés et évaporés au bain-marie, se sont réduits à 0,090 par cette évaporation; ce qui fait une perte d'un sixième sur le poids primitif. Cette perte n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère que la glycérine commence à distiller à 270 degrés sans altération, d'après mes observations (1).

6. Maintenu pendant cent six heures dans un tube fermé (2) en contact à 100 degrés avec l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée, la monostéarine se dédouble presque entièrement en glycérine qui se retrouve dans les eaux mères, et en acide stéarique. Cet acide fond, sans autre purification, à 69 degrés; traité par la chaux et l'éther, il fournit une trace presque insensible de matière neutre liquide formée surtout par la chlorhydrine: ce corps résulte d'une double décomposition, d'ailleurs très-accessoire, entre l'acide chlorhydrique et la monostéarine. Le phénomène dominant, c'est l'action catalytique exercée par l'acide chlorhydrique agissant par sa seule présence sur le corps gras. L'acide acétique mêlé d'alcool ne décom-

(1) Cf. CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, pages 336 et 335, 338, 209.

(2) Je ferai observer ici, pour n'y plus revenir, que toutes les réactions de longue durée indiquées dans ce Mémoire ont été exécutées dans des tubes fermés à la lampe.

pose pas la monostéarine après cent six heures de contact à 100 degrés.

La glycérine, ainsi formée par dédoublement sous l'influence de l'acide chlorhydrique, retient assez opiniâtrément les dernières traces de cet acide. Pour l'isoler avec ses caractères, il faut évaporer les eaux mères au bain-marie, jusqu'à consistance de sirop; puis on y ajoute un peu d'oxyde d'argent, on chauffe pendant quelques minutes, on ajoute un peu d'eau, on filtre. Le liquide obtenu, évaporé au bain-marie, fournit la glycérine avec tous ses caractères : matière sucrée, sirupeuse, déliquescence, presque fixe, se volatilissant toutefois par l'application d'une forte chaleur, et cela en développant une odeur propre, tout à fait insoluble dans l'éther froid en présence de l'eau, se mêlant avec l'alcool absolu et l'eau. Si l'on a saponifié par l'oxyde de plomb, on constate de plus la dissolution d'une partie de cet oxyde dans la glycérine. On le précipite par l'hydrogène sulfuré. Ces signes, joints à l'origine de la glycérine, ne donnent lieu à aucune équivoque.

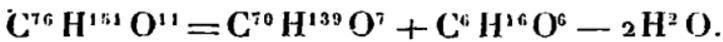
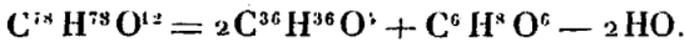
7. La monostéarine ou une matière analogue se forme en abandonnant à la température ordinaire pendant trois mois un mélange de glycérine et d'acide stéarique, contenu dans un tube fermé à la lampe. On obtient dans ces conditions et par les traitements indiqués des traces de matière grasse neutre cristallisée.

8. On obtient un composé analogue en saturant à 100 degrés d'acide chlorhydrique gazeux le mélange de glycérine sirupeuse et d'acide stéarique, et le maintenant quelques heures à 100 degrés; mais le composé neutre ainsi produit, purifié par la chaux et l'éther, fond à 28 degrés, après quelques cristallisations; il est allié avec de la chlorhydrine qu'on ne saurait en séparer.

9. Ainsi, en résumé, la monostéarine se produit par union directe de la glycérine et de l'acide stéarique; elle est décomposée lentement à 100 degrés par l'oxyde de

plomb en acide stéarique et glycérine, mais elle résiste à 100 degrés à une action de courte durée de la part de la chaux éteinte; l'acide chlorhydrique aqueux la dédouble lentement; mais l'acide acétique mêlé d'alcool est sans action sensible à 100 degrés. Je montrerai bientôt que ces diverses réactions lui sont communes avec la stéarine naturelle et indiquent que la glycérine est unie à l'acide dans ces deux corps par une affinité tout à fait de même ordre.

## II. Distéarine ,



1. La distéarine s'obtient : 1<sup>o</sup> en maintenant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange de parties égales de glycérine et d'acide stéarique ;

2<sup>o</sup>. En chauffant ce mélange à 275 degrés pendant sept heures ;

3<sup>o</sup>. En chauffant à 260 degrés, pendant trois heures, 1 partie de monostéarine et 3 parties d'acide stéarique ;

4<sup>o</sup>. En chauffant à 200 degrés, pendant vingt-deux heures, la stéarine naturelle avec un excès de glycérine.

Dans tous les cas, on purifie par la chaux et l'éther, comme il a été dit plus haut. J'ai surtout étudié la distéarine préparée par le premier procédé: c'est une matière neutre, blanche, cristallisant sous le microscope en lamelles obliques, aplaties, biréfringentes.

2. Deux analyses de distéarine préparée à 100 degrés ont fourni :

I. M. 0,226    CO<sup>2</sup>. 0,597    HO. 0,251    C. 72,0    H. 12,3

II. M. 0,2255    CO<sup>2</sup>. 0,595    HO. 0,258    C. 72,0    H. 12,7

D'où . . . . . C. 72,0    H. 12,5

Une analyse de distéarine, préparée à 275 degrés, a donné :

M. 0,207    CO<sup>2</sup>. 0,547    HO. 0,232    C. 72,1    H. 12,5

Deux analyses de distéarine préparée en chauffant la monostéarine avec l'acide stéarique à 260 degrés ont donné :

I.	M.	0,230	CO <sup>2</sup> .	0,6185	HO.	0,2615	C.	73,35	H.	12,6	
II.	M.	0,233	CO <sup>2</sup> .	0,617	HO.	0,262	C.	72,2	H.	12,5	
							D'où.....	C.	72,8	H.	12,5

Enfin trois analyses de la stéarine naturelle chauffée avec la glycérine à 200 degrés, ont donné :

I.	M.	0,2605	CO <sup>2</sup> .	0,705	HO.	0,287	C.	73,8	H.	12,2	
II.	M.	0,2555	CO <sup>2</sup> .	0,691	HO.	0,287	C.	73,8	H.	12,5	
III.	M.	0,220	CO <sup>2</sup> .	0,595	HO.	0,246	C.	73,8	H.	12,4	
							D'où.....	C.	73,8	H.	12,4

Il est probable que cette dernière substance renfermait un peu de stéarine naturelle inaltérée. Si j'en donne ici l'analyse, c'est qu'il n'est pas sans importance de voir la stéarine naturelle fixer de la glycérine.

La formule



exige :

C..... 72,9      H..... 12,1

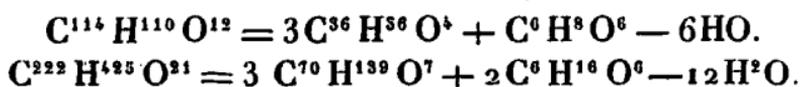
3. La distéarine préparée par le premier procédé fond à 58 degrés et se solidifie à 55 degrés. Le premier et le deuxième dépôt formés dans sa solution étherée ont les mêmes points de fusion, ce qui atteste l'homogénéité de la substance. Ces points sont sensiblement les mêmes pour la distéarine préparée par le deuxième et par le quatrième procédé. Je n'ai pas déterminé le point de fusion de celle que fournit la troisième méthode. La distéarine fondue se solidifie en une masse dure et cassante semblable à de la cire.

4. Chauffée dans un tube, elle donne de l'acroléine. A l'air libre, elle brûle sans résidu avec une flamme blanche très-éclairante.

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle re-

forme de la glycérine et de l'acide stéarique fusible à 70 degrés; je n'ai fait cette vérification qu'avec la distéarine obtenue à 100 degrés.

### III. *Tristéarine*,



1. La tristéarine s'obtient en chauffant la monostéarine à 270 degrés pendant trois heures, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide stéarique. Il y a élimination d'eau qui se condense à la partie supérieure du tube. La combinaison ne se produit pas par simple fusion (1); elle exige le concours du temps. Ce corps, purifié par la chaux et l'éther, comme les autres stéarines, est neutre et semblable à la stéarine naturelle.

2. L'analyse de la tristéarine fournit les nombres suivants :

M. 0,218 CO<sup>2</sup>. 0,6055 HO. 0,243 C. 75,8 H. 12,4.

La formule



exige :

C. . . . . 76,8      H. . . . . 12,3

### IV. *Sur l'identité de la stéarine naturelle avec les stéarines artificielles.*

1. L'acide stéarique, uni à la glycérine, constitue la stéarine, l'un des principes immédiats des graisses des animaux. Jusqu'à quel point la stéarine naturelle peut-elle être assimilée aux stéarines artificielles que je viens de décrire?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de rappeler les propriétés physiques et chimiques de la première.

(1) Si l'on fond pendant quelques minutes de la monostéarine avec une race d'acide stéarique, le mélange conserve une réaction acide.

2. Les propriétés physiques sont les mêmes, car la stéarine naturelle (1) est une matière cristalline, très-peu soluble dans l'éther froid, fusible aux environs de 60 degrés, se solidifiant en une masse dure et cassante, semblable à de la cire. Elle peut être distillée sans décomposition dans le vide barométrique, mais non à l'air libre. Ce sont là précisément les phénomènes que j'ai observés dans l'étude des stéarines artificielles.

3. Les propriétés les plus importantes, les propriétés chimiques coïncident également. En effet, la stéarine naturelle est neutre, comme les stéarines artificielles; elle est de même résoluble, par une saponification prolongée, en acide stéarique et glycérine; elle résiste de même, comme je l'ai vérifié, à une action de quelques minutes exercée à 100 degrés par la chaux éteinte; elle ne s'unit pas plus à cet alcali dans ces conditions que les stéarines artificielles; elle est de même décomposée par l'acide chlorhydrique et l'eau, au bout de cent six heures de contact à 100 degrés, en glycérine et acide gras avec production d'une trace de chlorhydrine; l'alcool et l'acide chlorhydrique la résolvent au bout de cent deux heures d'action à 100 degrés, en éther stéarique et glycérine qui se retrouvent dans les eaux mères; tandis que l'alcool mêlé d'acide acétique ne la décompose pas après cent six heures de contact à 100 degrés; ce mélange n'agit pas davantage sur les stéarines artificielles, mais il décompose les palmitines dans ces conditions, comme on le verra plus loin. J'ai reproduit avec la stéarine naturelle ces diverses réactions que j'avais étudiées sur les stéarines artificielles.

Ainsi, les actions décomposantes exercées vis-à-vis des stéarines soit artificielles, soit naturelles, donnent naissance aux mêmes produits, s'exercent de la même manière, s'arrêtent aux mêmes limites. Dans ces substances, quelle qu'en

---

(1) Cf. *Recherches sur les corps gras*, page 178.

soit l'origine, la glycérine est unie à l'acide stéarique par une affinité tout à fait de même ordre. Ajoutons encore que la stéarine naturelle, chauffée à 200 degrés avec la glycérine, produit de la distéarine, comme je l'ai dit plus haut.

#### 4. Reste à comparer la composition.

La stéarine naturelle a été l'objet d'analyses et de travaux nombreux : c'est surtout par l'étude de ce corps que l'on a cherché à établir les théories relatives à la constitution des corps gras naturels. Je ne transcrirai ici que les déterminations relatives à la composition de la stéarine, à son point de fusion et au point de fusion de l'acide gras auquel elle donne naissance par saponification.

(A). La stéarine de mouton, examinée par M. Chevreul, se solidifiait à 44 degrés; elle a fourni par saponification un acide fusible à 53 degrés.

Son analyse a donné  $C = 77,7$ ;  $H = 11,8$ ; ( $C = 75,0$ ).

(B). La stéarine de mouton de M. Braconnot (1), fusible à 61 degrés, a fourni un acide fusible à 62°,5.

(C). La stéarine de mouton de M. Lecanu (2), fusible à 62 degrés, a fourni un acide fusible à 66 degrés.

Elle renfermait  $C = 76,7$ ;  $H = 12,3$ ; ( $C = 75,0$ ).

(D). La stéarine de mouton de MM. Pelouze et Liebig (3), fusible vers 60 ou 62 degrés, produisait un acide fusible entre 64 et 65 degrés. Elle a été l'objet d'analyses nombreuses, oscillant de 76,1 à 74,5 pour le carbone ( $C = 75,0$ ), et de 12,25 à 12,4 pour l'hydrogène.

La moyenne d'une première série donne  $C = 75,9$ ; celle de la seconde,  $C = 75,0$ .

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XCIII.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, pages 192, 204.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIII, pages 19, 147, 151. —  
 LIENG, *Traité de Chimie organique*, traduction française, t. II, p. 186 et 193.

(E). La stéarine de mouton de M. Heintz (1), fusible à 62 degrés, a fourni un acide fusible à 64 degrés. Elle a donné : C = 76,7 ; H = 12,4.

(F). J'ai préparé et analysé une stéarine de mouton fusible à 61°,5.

J'ai trouvé :

M. 0,229 CO<sup>2</sup>. 0,6415 HO. 0,261 C. 76,4 H. 12,6

J'ai traité cette stéarine par la chaux et l'éther pour en vérifier la neutralité. Après ce traitement, son point de fusion n'avait pas varié et elle renfermait :

M. 0,250 CO<sup>2</sup>. 0,703 HO. 0,276 C. 76,7 H. 12,3

(G). M. Duffy a fait récemment une étude toute particulière de la stéarine (2).

D'après ce chimiste, la stéarine de mouton, après quelques cristallisations dans l'éther, fond à 62°,5 et fournit un acide fusible à 64°,5. L'analyse indique de 76,8 à 77,4 de carbone, et de 12,2 à 12,4 d'hydrogène, en moyenne C = 77,1 ; H = 12,3.

La stéarine de bœuf, fusible à 63 degrés, renferme : C = 76,9 ; H = 12,2.

La stéarine de mouton, après trente-deux cristallisations dans l'éther, fond à 64 degrés et fournit un acide fusible à 66°,5.

Elle renferme alors de 76,0 à 76,6 de carbone, et de 11,95 à 12,3 d'hydrogène ; en moyenne C = 76,3 ; H = 12,1.

5. Il résulte de ces faits, que la stéarine naturelle n'a pu être isolée dans un état de pureté parfaite ; jamais on n'a obtenu une stéarine fournissant par saponification de la

(1) *Jahresb. von J. Liebig*, für 1851, page 447.

(2) On the constitution of stearine, by P. Duffy, *Quarterly Journal of the Chem. Soc.*; january 1853, pag. 303, 309, 310.

glycérine et de l'acide stéarique fusible immédiatement à 70 degrés. L'action des dissolvants sur la stéarine paraît s'arrêter à une certaine limite, soit que les matières grasses se trouvent dans un état de combinaison réelle et définie, soit que l'affinité réciproque des corps mélangés finisse par s'opposer complètement à une séparation ultérieure par les dissolvants.

Ces faits se retrouvent à chaque instant dans l'histoire des corps gras ; mais jamais on n'avait poussé l'action des dissolvants aussi loin que M. Duffy (32 cristallisations). Aussi sa dernière stéarine se rapproche-t-elle plus qu'aucune autre de la pureté théorique ; c'est celle qui fournit l'acide gras le moins fusible, c'est celle aussi dont la composition se rapproche le plus de la tristéarine artificielle.

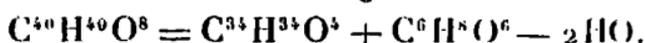
6. Tant en raison de cette composition que des propriétés précédemment indiquées, je crois pouvoir admettre que ces deux corps, amenés à un état de pureté comparable, doivent être regardés comme identiques (1).

## § 2. — MARGARINES.

L'acide margarique (de la graisse humaine) (2) forme, avec la glycérine, deux combinaisons neutres, la monomargarine et la trimargarine ; cette dernière n'a pu être obtenue complètement pure. Dans cet état, elle serait sans doute identique avec la margarine naturelle.

(1) La constitution atomique de la stéarine naturelle a été souvent controversée. Je reviendrai, à l'occasion de la triacétine, sur les opinions émises à ce sujet, ainsi que sur la formule que j'ai cru devoir adopter. L'analyse de la triacétine, celles de la tributyrine et de la tribenzoycine, la détermination pondérale des produits de la saponification de la triacétine, détermination plus caractéristique que celle d'aucune autre combinaison glycérique, en raison du faible poids atomique de l'acide acétique, telles sont les raisons qui m'ont déterminé à adopter les formules que j'indique pour les corps gras neutres de l'ordre le plus élevé.

(2) *Recherches sur les corps gras*, page 59. L'acide margarique de M. Chevreul renferme (C = 75,0) ; en carbone, 75,2 ; en hydrogène, 12,0. La formule  $C^{22}H^{34}O^4$  exige :  $C = 75,5$  ;  $H = 12,6$ .

1. *Monomargarine*,

1. La monomargarine s'obtient en chauffant un mélange de glycérine et d'acide margarique, soit à 200 degrés pendant vingt et une heures, soit à 100 degrés pendant cent six heures. La formation en est plus facile et plus abondante que celle d'aucune autre matière grasse solide. Ce corps, ou un corps analogue, se forme même à la température ordinaire par un contact de trois mois, mais en très-petite quantité. J'ai opéré simultanément ce contact à la lumière diffuse et dans un lieu exposé de toutes parts aux rayons solaires; la proportion de monomargarine formée dans les deux cas a été très-faible et comparable. On obtient encore une margarine en saturant d'acide chlorhydrique gazeux le mélange margaroglycérique et le maintenant quelques heures à 100 degrés; mais le composé ainsi produit fond à 17 degrés, après quelques cristallisations, et contient de la chlorhydrine qu'on ne saurait en séparer complètement.

Quel que soit le procédé employé pour former la monomargarine, on la purifie par la chaux et l'éther avec les précautions que j'ai indiquées à l'occasion de la monostéarine.

La monomargarine est neutre, blanche, peu soluble dans l'éther froid; elle y cristallise sous le microscope en prismes plats et courts, biréfringents, souvent groupés autour d'un centre commun. Par l'évaporation rapide de sa solution dans l'alcool ou l'éther, elle cristallise en petits grains arrondis.

2. Deux analyses de monomargarine préparée à 200 degrés (première cristallisation dans l'éther) ont fourni :

I.	M.	0,242	CO <sup>2</sup> .	0,615	HO.	0,258	C.	69,3	H.	11,85	
II.	M.	0,2405	CO <sup>2</sup> .	0,614	HO.	0,252	C.	69,6	H.	11,65	
							D'où. . . . .	C.	69,5	H.	11,75

Une analyse de la matière contenue dans les eaux mères de la cristallisation précédente a fourni :

M. 0,2405    CO<sup>2</sup>. 0,616    HO. 0,252    C. 69,9    H. 11,7

Une analyse de monomargarine préparée à 100 degrés a fourni :

M... 0,2205    CO<sup>2</sup> .. 0,561    C... 69,4

Pour toutes ces analyses, la matière a été fondue au préalable.

La formule



exige :

C. .... 69,8            H. .... 11,6

On remarquera que la monomargarine et l'acide caprique ont une composition équivalente.

3. La monomargarine fond à 56 degrés et se solidifie à 49 degrés. Ces points sont les mêmes pour le premier et le deuxième dépôt obtenu dans la solution éthérée de la matière formée à 200 degrés, et aussi pour la matière formée à 100 degrés. Ils ont été déterminés avec la matière maintenue quelque temps en fusion, puis refroidie à la température ordinaire, et abandonnée à elle-même pendant quelques heures. Elle était placée dans la pointe fermée d'un tube capillaire plongé dans un bain d'eau et maintenu à une température fixe.

J'insiste sur ces détails, parce que le point de fusion des matières grasses en général, et particulièrement de la margarine, ne saurait être comparable que dans des conditions définies.

On peut voir, à cet égard, dans les *Annalen der Chem. und Pharm.*, décembre 1852, un Mémoire détaillé de M. Duffly.

Le point de fusion d'une matière grasse dépend de son état cristallin ou fondu, de la température à laquelle elle vient d'être maintenue, et même de celle à laquelle elle

vient de se solidifier, ainsi que du temps qui s'est écoulé depuis la fusion ou la solidification. La forme et la nature du vase exercent également une certaine influence. Ces variations, presque insensibles avec la monostéarine, sont extrêmement marquées avec la monomargarine.

Si on la prépare soit à 200 degrés, soit à 100 degrés, et si l'on prend ses cristaux formés dans la solution éthérée, et séchés dans le vide, cette matière fond seulement à 62 degrés et conserve quelque temps ce point de fusion, malgré des fusions répétées, pourvu qu'on n'élève pas la température beaucoup au-dessus de ce terme.

Fondue au préalable à une haute température, puis abandonnée pendant quelques heures à la température ordinaire, elle fond à 56 degrés et se solidifie à 49, comme je l'ai dit plus haut. Si au lieu de refroidir le tube jusqu'à la température ordinaire avant de déterminer de nouveau le point de fusion, on réchauffe l'eau du bain dès que la matière s'est solidifiée, il arrive souvent qu'elle fond de nouveau, dès 52 ou 53 degrés, en un liquide transparent. Mais alors maintenue pendant longtemps à la température même à laquelle elle vient de fondre, elle finit par cristalliser spontanément et par reprendre son point de fusion normal.

Le contact de l'eau avec la matière grasse dans le tube capillaire paraît élever un peu son point de fusion, fait déjà signalé pour l'éthal (1).

Ces divers phénomènes sont également très-marqués avec l'oléomargarine de l'huile d'olives et avec la margarochlorhydrine.

J'ai vérifié, avec chacun de ces corps, les faits qui précèdent, et surtout la cristallisation spontanée de la matière fondue, maintenue pendant longtemps à une température un peu supérieure à celle du point de fusion anormal.

---

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 162.

Pour compléter ce qui est relatif à ces phénomènes de fusion, il suffira de rappeler deux observations de M. Duffly :

1°. Les matières grasses, avant d'arriver au point de fusion normal, subissent la fusion pâteuse. J'ai vérifié ce fait, qui paraît très-général.

2°. Les variations du point de fusion sont accompagnées de variations considérables dans la densité de la matière.

Ces divers phénomènes doivent, je crois, être rapprochés de ceux que présente la fusion du soufre.

4. Soumise à l'action de la chaleur, la monomargarine se comporte exactement comme la monostéarine; elle distille dans le vide barométrique; dans un tube elle fournit de l'acroléine; sur une lame de platine elle s'évapore et brûle sans résidu.

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle régénère la glycérine et l'acide margarique fusible à 60 degrés.

6. Maintenu pendant cent six heures à 100 degrés en contact avec l'alcool mêlé d'acide acétique, la monomargarine est décomposée incomplètement. Il se forme de l'éther margarique et de la glycérine qui se retrouve dans les eaux mères. Cette propriété n'appartient pas aux stéarines, comme il a été dit plus haut; les oléines ne la possèdent pas davantage, mais nous la retrouverons dans les palmitines.

## II. *Trimargarine.*

1. La trimargarine paraît se former en chauffant à 270 degrés, pendant quelques heures, la monomargarine avec un excès d'acide margarique.

2. Purifié par la chaux et l'éther, le corps ainsi obtenu a fourni dans deux analyses :

I. M. 0,242 CO<sup>2</sup>. 0,654 HO. 0,263 C. 73,7 H. 12,1

II. M. 0,224 CO<sup>2</sup>. 0,607 HO. 0,242 C. 73,9 H. 12,0

D'où..... C. 73,8 H. 12,0

La formule



exigerait :

C... 76,4      H... 12,3

Ce corps peut être regardé comme de la trimargarine mélangée à des composés moins carburés.

3. Il fond à 60 degrés, et se solidifie à 52 degrés.

4. Saponifié par l'oxyde de plomb, il régénère de la glycérine et de l'acide margarique fusible à 60 degrés.

5. On remarquera que les stéarines préparées avec un acide fusible à 70 degrés reproduisent par saponification un acide fusible à 70 degrés, tandis que les margarines préparées avec un acide fusible à 60 degrés reproduisent par saponification un acide fusible à 60 degrés. Ceci confirme l'existence des acides stéarique et margarique comme corps distincts et permanents. J'ai soumis ces deux acides à une épreuve d'un autre genre, en les maintenant entre 300 et 330 degrés pendant plusieurs heures dans des tubes fermés. Cette opération n'a donné lieu ni au dégagement d'un gaz, ni à la séparation de l'eau. De plus, les acides ont conservé exactement leur aspect cristallin et leurs points de fusion respectifs à 60 et 70 degrés. Ce résultat confirme le précédent.

### III. *Sur l'identité de la margarine naturelle avec les margarines artificielles.*

1. L'acide margarique, uni à la glycérine, constitue la margarine, l'un des principes immédiats des graisses des animaux (1).

2. La margarine naturelle jouit de propriétés physiques analogues aux margarines artificielles; elle présente particulièrement les divers phénomènes relatifs à la fusion de ces corps.

3. Elle est, de même, neutre et résoluble par l'action

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 183.

des alcalis en acides margarique et glycérine, ce qui est son caractère essentiel.

4. Elle n'a jamais été obtenue dans un état de pureté parfaite. Ainsi, la margarine d'homme, fusible à 49 degrés, a fourni à M. Chevreul un acide fusible à 51 degrés (1).

Mais d'après les propriétés et les réactions de ce corps, ainsi que d'après les déterminations relatives à la saponification, il paraît identique avec la trimargarine, pourvu que ces deux corps soient regardés comme amenés à un état de pureté comparable.

### § 3. — PALMITINES.

L'acide palmitique (2) forme avec la glycérine trois combinaisons neutres analogues à celles que produit l'acide stéarique, et obtenues dans les mêmes conditions : la monopalmitine, la dipalmitine et la tripalmitine.

#### I. Monopalmitine,



1. La monopalmitine s'obtient en chauffant à 200 degrés, pendant vingt-quatre heures, un mélange de glycérine et d'acide palmitique. On la purifie par la chaux et l'éther

(1) MM. LJENKO et LASKOWSKI (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LV, page 89) ont extrait du fromage de Limbourg un corps gras fusible à 53 degrés, produisant par l'action des alcalis un acide fusible à 60 ou 61 degrés, et dont le sel de plomb ne cédait à l'éther que très-peu de matière. Ce corps renfermait C = 75,8 ; H = 12,2 (C = 75,0). Ils regardent ce corps comme de la margarine.

(2) D'après les recherches récentes de M. Heintz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXX, page 293, et surtout tome LXXXIV, page 297), l'acide margarique convenablement purifié serait identique avec l'acide palmitique. Si ce résultat était adopté généralement, peut-être conviendrait-il de rappeler que l'acide palmitique n'a été démembré que fort tard de l'acide margarique ; le nom de ce dernier, plus ancien et plus connu, devrait, ce me semble, être conservé de préférence.

comme les stéarines. C'est une matière neutre, blanche, cristallisant dans l'éther en aiguilles et en prismes microscopiques, courts généralement, biréfringents, groupés autour d'un centre commun, et assez semblables à la monomargarine. Après fusion, elle présente l'aspect de la cire.

A la température ordinaire, il se forme des traces de monopalmitine ou d'un corps analogue.

2.° Trois analyses de monopalmitine ont fourni :

I.	M.	0,243	CO <sup>2</sup> .	0,602	HO.	0,257	C.	67,6	H.	11,7	
II.	M.	0,236	CO <sup>2</sup> .	0,589	HO.	0,253	C.	68,0	H.	11,9	
III.	M.	0,2275	CO <sup>2</sup> .	0,565 <sup>*</sup>	»		C.	67,8	»		
							D'où.....	C.	67,8	H.	11,8

Le calcul exige :

$$C. \dots 69,1 \quad H. \dots 11,5$$

3. La monopalmitine fond à 58 degrés et se solidifie à 45 degrés; cristallisée dans l'éther et séchée dans le vide, elle peut ne fondre qu'à 61 degrés. Elle présente, dans son point de fusion, les mêmes anomalies que la monomargarine, mais à un degré moins marqué.

4. Soumise à l'action de la chaleur, elle se comporte de même (volatilité dans le vide barométrique; à l'air et dans un tube, acroléine; sur une lame de platine, combustion sans résidu).

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle régénère de la glycérine et de l'acide palmitique fusible à 61 degrés.

6. Maintenu pendant cent six heures à 100 degrés, avec de l'alcool mêlée d'acide acétique, la monopalmitine se décompose en partie et met en liberté de la glycérine.

J'ai cherché si, dans cette décomposition, il y avait production d'acétine, de même que l'acide chlorhydrique donne de la chlorhydrine. Pour cela, j'ai saponifié la matière grasse bien lavée, et j'ai distillé le produit avec un peu d'acide sulfurique. Le liquide distillé aurait dû contenir

l'acide acétique ; je l'ai fait bouillir avec un peu d'oxyde de plomb pour former un acétate de plomb basique, soluble et alcalin. Mais je n'ai pu trouver trace d'acide acétique.

## II. *Dipalmitine*,



1. La dipalmitine s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant cent quatorze heures un mélange de glycérine et d'acide palmitique ; on la purifie par la chaux et l'éther.

Elle est neutre ; elle cristallise sous le microscope en tables minces et en aiguilles. Après fusion, elle présente une apparence cireuse.

2. Deux analyses ont fourni :

I. M.	0,226	CO <sup>2</sup> .	0,581		C.	70,1				
II. M.	0,221	CO <sup>2</sup> .	0,573	HO.	0,240	C.	70,7	H.	12,0	
						D'où.....	C.	70,4	H.	12,0

Le calcul exige :

$$C... 71,6 \quad H... 11,9$$

3. Elle fond à 59 degrés et se solidifie à 51 degrés.

4. Chauffée dans un tube, elle donne de l'acroléine ; sur une lame de platine, elle brûle sans résidu.

5. L'oxyde de plomb la saponifie et reproduit de l'acide palmitique fusible à 61 degrés, et de la glycérine.

## III. *Tripalmitine*,



1. La tripalmitine s'obtient en chauffant à 250 degrés pendant huit heures la monopalmitine, en présence de huit à dix fois son poids d'acide palmitique. On la purifie par la chaux et l'éther. Elle est neutre.

2. D'après l'analyse, elle renferme :

M.	0,223	CO <sup>2</sup> .	0,6125	HO.	0,248	C.	74,9	H.	12,4
									4.

La formule exige :

C... 75,9      H... 12,1

3. La tripalmitine fond à 60 degrés et se solidifie à 46 degrés en une masse cireuse.

4. Traitée par l'oxyde de plomb, elle reproduit la glycérine et l'acide palmitique.

#### IV. *Sur l'identité de la palmitine naturelle avec les palmitines artificielles.*

1. L'acide palmitique, uni à la glycérine, forme la palmitine naturelle.

Ce composé, longtemps désigné sous le nom de margarine, se trouve dans l'huile d'olives, dans l'huile de palmes et dans diverses huiles végétales. Extrait de l'huile de palmes, il se présente, d'après les observations concordantes de MM. Pelouze et Boudet, d'une part (1), de M. Stenhouse de l'autre (2), comme un principe d'une pureté absolue, c'est-à-dire comme reproduisant par saponification la glycérine et l'acide palmitique pur.

2. Les propriétés physiques de la palmitine naturelle : fusion, aspect cristallin, faible solubilité dans l'éther froid, et surtout point de fusion (61°,5) et de solidification (45°,5) (3), sont les mêmes que celles de la tripalmitine artificielle.

3. Les propriétés chimiques du principe naturel coïncident également avec celles des palmitines artificielles. C'est de même un corps neutre, résoluble par une saponification prolongée en glycérine et acide palmitique pur,

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 665.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XXXVI, page 54. LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, traduction française, tome II, page 178.

(3) D'après M. Duffy, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, décembre 1852, page 297.

MM. Pelouze et Boudet indiquent comme température de solidification 50 degrés; M. Stenhouse, 48 degrés.

fusible à 61 degrés. Elle résiste de même, comme je l'ai vérifié, à une action de quelques minutes exercée à 100 degrés par la chaux éteinte; elle ne s'unit pas plus à cet alcali dans ces conditions que les palmitines artificielles. Elle est de même décomposée à 100 degrés, après cent six heures de contact, par l'acide acétique mêlée d'alcool, et régénère de la glycérine, sans qu'il paraisse se former d'acétine. Cette réaction distingue les palmitines des stéarines plus stables. J'ai reproduit avec la palmitine naturelle ces diverses réactions, que j'avais étudiées sur les palmitines artificielles.

D'après ces faits, les palmitines, soit naturelles, soit artificielles, jouissent des mêmes propriétés, se décomposent de la même manière, et résistent aux mêmes agents; dans ces divers corps la glycérine est donc unie à l'acide palmitique par une affinité toute pareille.

4. J'ajouterai que la composition de la palmitine naturelle répond à la tripalmitine, car M. Stenhouse a trouvé dans ce corps (C = 75,0); en carbone 75,6, en hydrogène 12,1.

5. Ces deux corps peuvent donc être regardés comme identiques (1).

(1) Doivent être rapprochés des palmitines.

1<sup>o</sup>. La cire du Japon analysée par M. Sthamer (*Revue scientifique*, t. XII, p. 425). Elle fournit C = 73,4, H = 11,85. Fusible à 42 degrés, elle produit de l'acide palmitique fusible à 60 degrés. Elle renferme peut-être une dipalmitine (Cf. LEWY, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XX, pages 38, 39; analyses de diverses cires analogues).

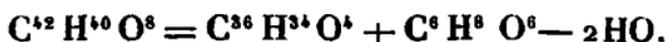
2<sup>o</sup>. L'oléomargarine de l'huile d'olives, étudiée surtout par MM. Pelouze et Boudet qui la regardent comme une combinaison particulière (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 665).

Ce corps fond à 22 degrés, d'après de Saussure (LIEBIG, t. II, p. 182); à 28 degrés d'après M. Lecanu; à 20 degrés d'après MM. Pelouze et Boudet.

D'après ces derniers savants, ce corps est caractérisé par l'invariabilité du point de fusion, et par la proportion relative des acides gras produits par saponification. J'ai extrait et purifié ce corps, je n'ai pu élever son point de fusion au-dessus de 28 degrés. La température de sa solidification présente les mêmes variations que celles des margarines, ce qui explique

## § 4. — OLÉINES.

L'acide oléique pur (1) forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres : la monoléine, la dioléine et la trioléine.

I. *Monoléine*,

1. La monoléine s'obtient en chauffant à 200 degrés, pendant dix-huit heures, un mélange de glycérine et d'acide oléique. Le tube doit être rempli, au préalable, d'acide carbonique. Après refroidissement, on décante, dans une éprouvette, la couche supérieure renfermant l'acide et la matière neutre produite. On y ajoute un peu d'eau, puis l'éther, et on l'agite avec de la chaux éteinte, à froid. Au bout de quelques minutes on verse dans l'éprouvette une couche d'éther froid, on y ajoute du noir animal, et l'on agite. La couche d'éther qui se sépare est décantée, filtrée

les divergences entre les points de fusion ci-dessus. Saponifié, il fournit un acide fusible à 45 degrés, ce qui répond à peu près à un mélange à parties égales ou à équivalents égaux d'acide oléique et d'acide margarique (Cf. BERZELIUS, *Traité de Chimie*, t. VI, pag. 345, traduction française, 1849).

Cette oléomargarine, maintenue à 100 degrés pendant soixante-trois heures en contact avec l'acide chlorhydrique concentré, se dédouble en acide et glycérine ; il se forme une trace de chlorhydrine.

(1) J'ai préparé de l'acide oléique pur par la méthode de M. Gottlieb (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LVII, page 93), en filtrant deux fois vers zéro l'acide du commerce ; le saturant par la potasse, dissolvant l'oléate dans deux fois son poids d'alcool et filtrant la solution froide, puis la précipitant par le chlorure de barium. J'ai fait alors cristalliser dans l'alcool bouillant l'oléate de baryte desséché. L'alcool bouillant en dépose par refroidissement 5 grammes par litre environ. Le sel ainsi purifié a été décomposé par l'acide tartrique dans une atmosphère d'acide carbonique. Toutes les opérations relatives à la préparation et à la purification de la monoléine ont été de même effectuées dans une atmosphère d'acide carbonique.

La formule de M. Gottlieb coïncide exactement avec les analyses de M. Chevreul réduites au poids atomique actuel du carbone. Elles fournissent en effet  $C = 76,7$ . Or, la formule  $C^{36} H^{34} O^4$  exige :  $C = 76,6$  (Cf. *Recherches sur les corps gras*, page 75).

et remplacée par une nouvelle quantité d'éther. On répète trois à quatre fois au plus cette opération.

L'éther qui a dissous la matière neutre est placé sous la machine pneumatique, puis on fait le vide. Le refroidissement produit par l'évaporation de l'éther détermine la précipitation d'un peu d'oléate de chaux dissous pendant l'épuisement. On le sépare par le filtre, et l'on continue d'évaporer l'éther dans un ballon au moyen d'un courant d'acide carbonique pur et sec. Pour éliminer les dernières traces d'éther, il faut chauffer légèrement.

On obtient ainsi un liquide neutre (1), huileux, jaunâtre, inodore, d'un goût presque nul, d'une densité égale à 0,947 à 21 degrés.

2. Deux analyses ont fourni :

I.	M.	0,272	CO <sup>2</sup> .	0,713	HO.	0,289	C.	71,5	H.	11,8	
II.	M.	0,235	CO <sup>2</sup> .	0,614	HO.	0,239	C.	71,3	H.	11,3	
							D'où.....	C.	71,4	H.	11,5

Le calcul exige :

C... 70,8                      H... 11,3

3. La monoléine se fige lentement entre 15 à 20 degrés, en produisant une masse molle mêlée de grains cristallins. Une fois fondue, si on la refroidit brusquement jusque vers zéro, elle se solidifie, mais elle fond de nouveau avant que la température ait atteint 10 degrés; par un repos prolongé à cette température, elle cristallise spontanément et reprend dès lors son point de fusion normal. Ces faits doivent être rapprochés de ceux dont j'ai parlé à l'occasion de la margarine.

4. Soumise à l'action de la chaleur, elle distille dans le vide barométrique. Chauffée à l'air libre, elle se décompose avec une odeur désagréable et brûle en laissant un charbon

---

(1) Il faut faire bouillir la monoléine dissoute dans l'alcool pendant quelques instants, afin de chasser l'acide carbonique dont elle est saturée, avant d'ajouter la teinture de tournesol.

difficile à détruire. Préparée par la méthode qui précède, elle laisse environ 1 pour 100 de cendres; ces cendres sont dues à la dissolution dans l'éther d'un peu d'oléate de chaux. J'ai vérifié directement la solubilité, d'ailleurs connue ou probable, de ce sel dans l'éther; je n'ai pu éviter cet accident, malgré toutes les précautions. La substitution de la benzine à l'éther, comme agent dissolvant, n'a pas eu plus de succès.

4 bis. J'ai dit que la monoléine était volatile dans le vide barométrique. M. Chevreul a observé également, lors de ses recherches sur les corps gras, que l'oléine naturelle distille dans le vide barométrique; cette volatilité ne doit pas surprendre, car l'oléine de l'huile d'olives, chauffée à feu nu, sous la pression atmosphérique, distille en partie sans altération. Voici comment j'ai constaté ce fait :

J'ai pris 5 à 6 grammes de cette matière, je les ai introduits dans une cornue de 50 centimètres cubes, avec précaution, de façon à ne pas en mouiller le col de la cornue. J'ai alors distillé à feu nu, en conduisant l'opération très-doucement pour éviter toute projection ou boursoufflement, ce qui est du reste assez facile. Quand les  $\frac{1}{3}$  de la matière environ furent distillés, des vapeurs jaunâtres apparurent, et j'arrêtai l'opération.

Le liquide distillé fut mêlé avec un peu d'éther, agité avec de la chaux éteinte et maintenu à 100 degrés pendant quelques minutes. Épuisé par l'éther, il fournit alors une quantité assez considérable (10 pour 100 dans une expérience) de matière liquide et neutre. Cette matière peut renfermer : 1° des produits de décomposition ignée; 2° une partie de l'oléine si elle a distillé. Les premières matières sont insaponifiables, du moins on peut l'admettre; la seconde est saponifiable et résoluble en acide oléique et glycérine. De là un moyen d'en reconnaître la présence.

J'ai saponifié pendant un jour, à 100 degrés, cette ma-

nière par la chaux éteinte à 100 degrés ; puis j'ai épuisé par l'éther. Le sel calcaire ainsi resté insoluble a été décomposé par l'acide chlorhydrique. Des gouttes d'une matière grasse liquide se sont séparées ; cette matière, recueillie par l'éther, possède une réaction acide ; elle est fixe ; traitée par la chaux une deuxième fois, elle y reste unie sans pouvoir en être extraite en quantité sensible par l'éther. Son poids montait à plus de 1 décigramme.

Ces caractères sont ceux de l'acide oléique. Il a donc distillé, uni à une matière qui le neutralisait et dont la chaux l'a isolé. Cette matière est la glycérine, comme je l'ai vérifié dans une autre expérience faite sur 15 à 20 grammes d'oléine. La recherche de la glycérine ainsi reproduite par la chaux présente des difficultés exceptionnelles : aussi je crois devoir indiquer comment j'ai pu l'isoler.

J'ai traité le produit distillé par la chaux pendant quelques minutes, puis par l'éther. J'ai alors saponifié par la chaux pendant un jour la matière soluble dans l'éther obtenue par le traitement précédent. Cela fait, j'ai agité avec un peu d'eau. Cette eau, évaporée à sec au bain-marie, abandonne avec la glycérine des sels calcaires formés tant par les acides gras volatils pyrogénés de l'acide oléique que par de l'acide phénique ou un corps analogue (1).

On les transforme en sels à base de potasse par le carbonate de potasse, on filtre, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'alcool absolu, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, et on évapore à sec au bain-marie. On volatilise ainsi presque entièrement les acides gras et l'acide phénique (ou corps analogue) ; on achève d'en séparer les dernières traces en lavant à l'éther le résidu obtenu au bain-marie.

Ce résidu renferme du chlorure de potassium et de la glycérine. On reprend par l'alcool absolu froid. L'alcool

---

(1) Cf. GMBLIR, *Handb. der Chemie*, tome IV, page 204 (1848).

évaporer abandonne une matière sirupeuse, déliquescence, presque fixe, mais totalement volatile par l'application d'une forte chaleur. J'ai regardé cette matière comme de la glycérine.

J'ai vérifié les mêmes faits, sauf la recherche de la glycérine, en distillant à 240 degrés 1 kilogramme  $\frac{1}{2}$  de beurre dans le vide de la machine pneumatique, opération dans laquelle je n'ai pas réussi à isoler la butyrine naturelle des autres principes du beurre.

5. L'oxyde de plomb saponifie la monoléine à 100 degrés très-lentement et avec peine ; il produit de la glycérine et de l'oléate de plomb.

5 bis. On peut rappeler le fait suivant à l'occasion de cette résistance de la monoléine à l'action de l'oxyde de plomb : Kerwyck (1) a proposé d'extraire l'oléine pure en traitant à froid l'huile d'olives par une lessive de soude. L'oléine, au bout de vingt-quatre heures, resterait seule non saponifiée.

6. La monoléine chauffée à 100 degrés pendant cent sept heures avec un mélange d'alcool et d'acide acétique n'est pas décomposée.

6 bis. L'oléine naturelle (huile d'olives filtrée deux fois vers zéro) ne l'est pas davantage. Ces diverses réactions, action de la chaleur, de la chaux, de l'oxyde de plomb, de l'alcool mêlé d'acide acétique, nous montrent dans la monoléine et dans l'oléine naturelle une stabilité toute pareille, une résistance égale aux agents de décomposition.

Ajoutons ici que l'oléine naturelle est décomposée par l'acide chlorhydrique aqueux en glycérine et acide oléique. Au bout de quatre-vingt-seize heures de contact à 100 degrés, l'action est très-nette, mais encore très-incomplète. On retrouve la glycérine dans les eaux mères ; mais en

---

(1) LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, traduction française, t. II, p. 214. Je cite ce procédé seulement comme réaction.

saturant les acides par la chaux et épuisant par l'éther, on extrait une partie de l'oléine non décomposée. Les stéarines étant décomposées complètement dans les mêmes conditions, ce fait nous montre que l'oléine est plus stable que la stéarine.

L'acide chlorhydrique mêlé d'alcool produit, avec l'oléine naturelle, une double décomposition presque complète. Il y a mise en liberté de glycérine qui se retrouve dans les eaux mères, et formation d'éther oléique. Cet éther oléique, extrait par la chaux et l'éther, retient encore des traces d'oléine indécomposée, comme on peut le démontrer en le saponifiant par l'oxyde de plomb; on isole ainsi de la glycérine en très-petite quantité.

7. Sous l'influence de l'air et sans doute de l'humidité atmosphérique, la monoléine prend, au bout de quelques semaines, une réaction acide. La trioléine (*voir plus loin*) présente le même phénomène. On sait que cette propriété appartient à l'oléine naturelle. Ce dernier corps s'oxyde d'ailleurs simultanément, comme on le sait depuis longtemps (1).

7 bis. Cette acidification spontanée me paraissant due principalement à l'influence de l'humidité atmosphérique, j'ai fait quelques expériences sur l'action qu'exerce l'eau sur l'oléine naturelle. Voici ce que j'ai observé :

Si l'on chauffe vers 200 à 225 degrés pendant six heures 1<sup>er</sup>,3 d'oléine naturelle et 1 gramme d'eau, il y a décomposi-

(1) Cf. sur l'oxydation des huiles, DE SAUSSURE, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIX, page 225. J'ajouterai les faits suivants : En deux mois et demi, dans l'obscurité, l'oléine naturelle absorbe 6 pour 100 d'oxygène; en présence du laiton en limaille ou de l'oxyde de plomb, avec le concours de la lumière, cette absorption monte à 8 pour 100. L'éther oléique dans l'oxygène obscur absorbe seulement 1 pour 100 de son poids; en présence du laiton, il prend un peu plus d'oxygène. Ces faits mettent en évidence l'oxydabilité des combinaisons oléiques, propriété que partage leur acide d'après les expériences de Broméïs (BEZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome VI, page 350).

tion de la plus grande partie de l'oléine en acide oléique et glycérine. Celle-ci se retrouve en abondance dans l'eau; elle est d'une pureté remarquable. L'oléine qui a résisté, extraite par la chaux et l'éther froid, paraît posséder les mêmes propriétés que l'oléine primitive. L'addition à l'eau d'une trace d'acide benzoïque ne semble pas augmenter la décomposition.

8. La monoléine ou un corps analogue s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide oléique, ou bien en saturant à 100 degrés ce mélange par l'acide chlorhydrique gazeux; dans ce dernier cas, elle retient de la chlorhydrine. Une oléine neutre se produit également en abondance en maintenant à 100 degrés pendant soixante et onze heures un mélange d'acide oléique, de glycérine et d'acides sulfurique, ou phosphorique ou tartrique. Mais l'oléine ainsi produite paraît retenir constamment une partie de l'acide auxiliaire.

9. L'éther oléique chauffé, pendant cent deux heures à 100 degrés avec un mélange d'acide chlorhydrique et de glycérine prise en grande masse, subit une double décomposition partielle : en effet, l'action terminée, si l'on décante la couche huileuse qui surnage le liquide aqueux, et si on la saponifie par l'oxyde de plomb, on obtient de la glycérine en quantité notable, ce qui indique la formation d'une oléine. Chauffé avec de la glycérine à 100 degrés pendant le même laps de temps, puis saponifié, l'éther oléique abandonne déjà des traces de glycérine, ce qui indique que la double décomposition commence, sans le concours de l'acide chlorhydrique. J'ai retrouvé ces faits et avec une netteté plus grande dans l'étude de la benzoycine et de la butyrine (1).

---

(1) L'éther stéarique à 100 degrés ne produit de stéarinè ni avec la glycérine seule, ni avec la glycérine mêlée d'acide chlorhydrique. — Bien que j'aie

II. *Dioléine,*

1. La dioléine s'obtient :

1°. En chauffant la monoléine avec cinq à six fois son poids d'acide oléique à 250 degrés pendant quelques heures ;

2°. En chauffant l'oléine naturelle avec la glycérine à 200 degrés pendant vingt-deux heures.

On remarquera ce dernier procédé, je l'ai déjà indiqué à l'occasion de la distéarine ; il est bien propre à montrer l'analogie complète qui existe entre les combinaisons neutres artificielles et les combinaisons naturelles : en effet, nous pouvons à volonté, avec la monostéarine et l'acide stéarique, produire la distéarine et la tristéarine ; ou bien avec la tristéarine naturelle et la glycérine, préparer la distéarine. De même la dioléine peut s'obtenir en prenant pour point de départ soit la monoléine et l'acide oléique, soit l'oléine naturelle et la glycérine.

2. Les analyses ont fourni : 1°. pour la dioléine préparée par le second procédé :

I. M.	0,226	CO <sup>2</sup> .	0,609	HO.	0,243	C.	73,5	H.	11,9
II. M.	0,239	CO <sup>2</sup> .	0,644	HO.	0,253	C.	73,5	H.	11,8
				D'où.....		C.	73,5	H.	11,8

2°. Pour la dioléine préparée par le premier procédé :

M. . .	0,242	CO <sup>2</sup> . . .	0,650	C . . .	73,2
--------	-------	-----------------------	-------	---------	------

La formule exige :

C. . . . .	73,4	H. . . . .	11,6
------------	------	------------	------

3. La dioléine est liquide et neutre ; j'ai surtout étudié

constaté avec soin les différences d'intensité signalées dans ce Mémoire entre les réactions des divers corps gras neutres, je regarde ces différences plutôt comme des nuances relatives que comme des caractères absolus.

celle que fournit le second procédé : sa densité est de 0,921 à 21 degrés; elle commence à cristalliser entre 10 et 15 degrés.

4. J'ai vérifié que l'oléine naturelle avec laquelle j'ai préparé la dioléine possède une densité égale à 0,914, et que, chauffée à 260 degrés pendant trois heures, elle n'acquiert nullement la propriété de cristalliser à la température ordinaire.

### III. Trioléine ,



1. La trioléine s'obtient en chauffant la glycérine à 200 degrés avec son poids d'acide oléique, décantant la couche de matière grasse après réaction, la mélangeant avec quinze à vingt fois son poids d'acide oléique, et chauffant de nouveau à 240 degrés pendant quatre heures. On extrait la matière neutre par la chaux et l'éther; on traite la dissolution par le noir animal, on la concentre et on la mêle avec huit à dix fois son volume d'alcool ordinaire : la trioléine se précipite. On la recueille sur un filtre, et on la dessèche dans le vide.

2. L'analyse a fourni (1) :

I. M.	0,2125	CO <sup>2</sup> .	0,6045	HO.	0,234	C.	77,6	H.	12,2
II. M.	0,3465	CO <sup>2</sup> .	0,981	HO.	0,360	C.	77,2	H.	11,5
				D'où.....		C.	77,4	H.	11,8

La formule exige :

$$C. \dots 77,4 \quad H. \dots 11,8$$

3. La trioléine est liquide à 10 degrés et au-dessous.

4. Traitée par l'oxyde de plomb, elle se décompose lentement et difficilement en acide oléique et glycérine.

5. Abandonnée à l'air, elle devient acide au bout de quelques jours.

(1) La matière produisait 2  $\frac{1}{2}$  pour 100 de cendres qui ont été déduites.

#### IV. *Sur l'identité de l'oléine naturelle avec les oléines artificielles.*

1. L'acide oléique uni à la glycérine forme l'oléine naturelle, l'un des principes immédiats des huiles et des graisses des animaux (1).

2. L'oléine naturelle est liquide, comme la trioléine artificielle; elle peut, de même que la monoléine, être distillée dans le vide barométrique. Elle est également fort peu soluble dans l'alcool ordinaire mais très-soluble dans l'éther.

3. Elle est, de même que les oléines artificielles, neutre et résoluble en acide oléique et glycérine; de même elle oppose à la saponification et aux actions analogues une résistance toute particulière.

J'ai décrit précédemment des faits nombreux qui démontrent cette stabilité spéciale des combinaisons, soit naturelles, soit artificielles, de la glycérine avec l'acide oléique.

4. La composition de l'oléine naturelle est la même que celle de la trioléine. En effet, d'après M. Chevreul, l'oléine humaine renferme (C = 75,0), C = 77,5. H = 11,5  
 l'oléine de porc. . . . . C = 77,9. H = 11,4  
 l'oléine de mouton. . . . . C = 78,2. H = 11,1

A ces analyses je joindrai celle de l'élaïdine, matière grasse neutre cristallisée, produite par une transformation isomérique de l'oléine.

M. Meyer a obtenu (2) : C = 77,3, H = 12,0 (C = 75,0).

5. De ces résultats, je crois pouvoir conclure l'identité de l'oléine naturelle avec la trioléine artificielle.

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 185.

(2) *LIEBIG*, tome II, page 267.

B. — *Acides gras volatils.*

Telles sont les combinaisons que j'ai obtenues entre les acides gras fixes et la glycérine. Les acides gras volatils s'unissent également à la glycérine et donnent, par voie directe, diverses combinaisons liquides, neutres et odorantes; les réactions de ces liquides et leurs dédoublements sont analogues à ceux des combinaisons qui précèdent; seulement ils sont en général moins stables. Certains paraissent reproduire la butyrine, principe odorant du beurre, et la phocénine, principe odorant des huiles de dauphin.

On les prépare en chauffant dans des tubes fermés le mélange d'acide et de glycérine (dans le cas présent il y a d'ordinaire dissolution réciproque), saturant, après refroidissement, par du carbonate de potasse en excès, puis par un peu de potasse libre, agitant avec beaucoup d'éther, faisant digérer l'éther sur du noir animal, filtrant, évaporant au bain-marie, puis séchant dans le vide sur un bain de sable fortement chauffé (1).

## § 1. — VALÉRIINES (PHOCÉNINE).

L'acide valérianique [qui paraît identique avec l'acide phocénique (2)] forme, avec la glycérine, trois combinai-

(1) Les corps ainsi purifiés fournissent souvent des traces de cendres; si l'on a opéré convenablement, le poids de ces cendres est entièrement négligeable et n'entraîne aucune correction. Il est surtout essentiel d'ajouter tout d'abord beaucoup d'éther, en raison de certains phénomènes que j'indiquerai au § Butyrine, V.

(2). Cf. CHEVREUL, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XIV, p. 784. — DUMAS, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XVI, p. 1337. Pour établir cette identité, on peut comparer aux analyses et aux propriétés de l'acide phocénique et des phocénates (*Recherches sur les corps gras*, p. 99), la composition et les caractères de l'acide valérique et des valérates (GMBELIN, *Handb. der Chemie*, tome V, page 551 (1852). Je n'ai remarqué dans ces descriptions aucune différence notable. On a quelquefois opposé la cristallisation du phocénate de baryte à l'absence de cristallisation du valérate; mais Trommsdorf et M. Chancel (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*,

sons neutres : la monovalérine, la divalérine et la trivalérine.

### I. Monovalérine (monophocénine),



1. La monovalérine s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trois heures l'acide valérique monohydraté avec un excès de glycérine.

C'est un liquide neutre, huileux et odorant.

tome XXI, page 905) ont réussi à obtenir le valérate en cristaux doués de propriétés analogues à celles du phocénate.

Grâce à la bienveillance de M. Duvernoy, j'ai pu récemment examiner de nouveau l'acide phocénique. L'huile d'un dauphin envoyé au Muséum m'a fourni par saponification un centième de son poids environ d'acide gras volatil. Cet acide communique aux objets qu'il imprègne l'odeur aromatique et désagréable propre à l'acide valérianique. Les diverses propriétés de ces deux corps m'ont paru présenter la plus grande ressemblance. J'ai étudié spécialement l'éther formé par l'acide volatil de l'huile de dauphin. Cet éther se prépare à la manière ordinaire en distillant l'acide avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique.

L'éther ainsi formé possède l'odeur agréable qui caractérise l'éther valérianique.

Il distille presque en totalité entre 133 et 134 degrés.

La densité du liquide recueilli à cette température est égale à 0,869 à 14 degrés.

Ce liquide, soumis à l'analyse, a fourni :

M.. 0,202 CO<sup>2</sup>.. 0,4755 HO.. 0,1995 C.. 64,2 H.. 11,0.

Ces divers caractères coïncident avec ceux de l'éther valérianique. En effet, cet éther bout à 133,5.

Sa densité est égale à 0,866 à 18 degrés (Kopp).

Il renferme, d'après la formule C<sup>14</sup>H<sup>14</sup>O<sup>4</sup> : C = 64,6; H = 10,8.

Ainsi, l'éther phocénique possède les mêmes propriétés que l'éther valérianique.

Ce fait s'ajoute aux faits déjà connus pour établir l'identité chimique de l'acide valérianique et de l'acide phocénique.

Si cette identité est admise par tout le monde, j'observerai que le nom de l'acide phocénique, découvert le premier, doit être seul conservé.

2. Trois analyses ont fourni :

I. M.	0,2065	CO <sup>2</sup> .	0,395	HO.	0,170	C.	52,2	H.	9,1
II. M.	0,232	CO <sup>2</sup> .	0,453	HO.	0,192	C.	53,3	H.	9,2
III. M.	0,254	CO <sup>2</sup> .	0,4895	HO.	0,197	C.	52,6	H.	8,6
				D'où.....		C.	52,7	H.	9,0

La formule exige :

$$C..... 54,5 \quad H..... 9,1$$

On remarquera que la monovalérine et l'acide butyrique présentent une composition équivalente.

3. La densité de la monovalérine est égale à 1,100 à 16 degrés.

Elle a été trouvée la même, à peu de chose près, sur trois échantillons différents, provenant de deux acides d'origine distincte.

La monovalérine présente avec l'eau des phénomènes assez curieux : si à 1 volume de monovalérine on ajoute  $\frac{1}{2}$  volume d'eau, le tout forme un mélange limpide ; si à ce mélange on ajoute encore  $\frac{1}{2}$  volume d'eau, la monovalérine se sépare en masse ; 8 à 10 volumes d'eau produisent la même précipitation.

Agitée avec cent fois son volume d'eau, la monovalérine entre en solution, ou plutôt en émulsion.

4. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se décompose à froid en quelques heures, et donne naissance à de l'éther valérique et à de la glycérine.

5. On obtient une valérine en faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux à 100 degrés sur un mélange de glycérine et d'acide valérique.

Le corps ainsi produit renferme de la chlorhydrine.

## II. Divalérine (diphocénine),



1. La divalérine se prépare en chauffant à 275 degrés un

mélange de glycérine et d'acide valérique étendu d'un peu d'eau.

C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur désagréable d'huile de poisson, d'un goût amer et aromatique.

2. Deux analyses ont fourni :

I.	M.	0,304	CO <sup>2</sup> .	0,620	HO.	0,272	C.	55,6	H.	9,9
II.	M.	0,269	CO <sup>2</sup> .	0,5445	HO.	0,230	C.	55,2	H.	9,5
					D'où.....		C.	55,4	H.	9,7

La formule exige :

C.... 56,1      H.... 9,4

3. Sa densité est égale à 1,059 à 16 degrés. Refroidie à — 40 degrés, elle se fige, tout en demeurant transparente et demi-molle.

Voici comment elle se comporte relativement à l'eau : 1 volume de divalérine et  $\frac{1}{2}$  volume d'eau ne forment pas un mélange limpide; avec 8 à 10 volumes d'eau; il y a production d'une émulsion très-peu stable dont la divalérine se sépare en masse. L'addition graduelle d'une grande quantité d'eau n'amène pas la dissolution de ce corps.

4. Traitée par la baryte, elle se décompose et reproduit l'acide valérique. Je n'ai pu séparer exactement la glycérine du valérate de baryte.

5. Mais j'ai isolé la glycérine en traitant à froid la divalérine par l'acide chlorhydrique et l'alcool, réaction qui fournit en même temps de l'éther valérique.

J'ai encore produit l'éther valérique et la glycérine (un peu amère) en chauffant à 100 degrés pendant soixante-trois heures une dissolution de divalérine dans l'alcool.

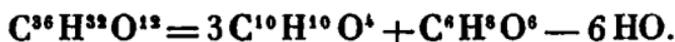
L'éther valérique se forme même en abandonnant au contact de l'air, à la température ordinaire, un mélange de divalérine et d'alcool; dans ce mélange placé en vase clos, il ne se produit qu'à l'état de traces, même après trois semaines.

6. L'eau, l'acide acétique et surtout l'acide chlorhydrique aqueux, chauffés à 100 degrés pendant soixante-trois heures avec la divalérine, déterminent la régénération de l'acide valérique : régénération faible avec l'eau, mais très-avancée avec l'acide chlorhydrique.

7. L'ammoniaque change lentement la divalérine en valéramide cristallisée.

8. Les valérines, au contact de l'air, s'acidifient sensiblement au bout de quelques semaines, en prenant l'odeur de l'acide valérique. La mise en liberté de cet acide ne paraît pas due à une oxydation ; car la divalérine et la monovalérine, placées dans une atmosphère d'oxygène humide pendant deux mois et demi, n'en absorbent que des quantités excessivement faibles ; c'est seulement en présence du laiton en limaille que cette absorption commence à devenir notable. Elle monte alors à 2 pour 100 environ du poids des huiles.

### III. *Trivalérine (Triphocénine)*,



1. La trivalérine s'obtient en chauffant à 220 degrés, pendant huit heures, la divalérine avec huit à dix fois son poids d'acide valérienique.

C'est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

2. L'analyse fournit :

M. 0,304 CO<sup>2</sup>. 0,686 H. 0,246. C. 61,6 H. 9,0

La formule exige :

C... 62,8 H... 9,3

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la trivalérine fournit en deux jours de l'éther valérique et de la glycérine.

#### IV. Sur l'identité de la phocénine avec les valérines artificielles.

1. L'acide valérianique ou phocénique, uni à la glycérine, constitue la phocénine, l'un des principes immédiats des huiles du dauphin. Jusqu'à quel point la phocénine peut-elle être assimilée aux trois corps que je viens de décrire?

2. La phocénine, d'après M. Chevreul (1), est liquide et possède une odeur propre avec une nuance éthérée.

3. Elle est neutre et résoluble en acide phocénique et glycérine. Sa stabilité est bien plus faible que celle des stéarines et des oléines. C'est ce qui résulte des faits suivants : D'une part, il suffit de distiller sa dissolution alcoolique pour déterminer la mise en liberté d'un peu d'acide phocénique; d'autre part, d'après mes observations, la phocénine chauffée à 100 degrés avec l'eau pendant quarante heures s'acidifie légèrement; chauffée dans les mêmes conditions avec l'acide chlorhydrique et l'eau, elle se décompose en acide et glycérine qui reste dans les eaux mères; abandonnée pendant quelques jours à la température ordinaire avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, elle fournit de l'éther phocénique. Ces diverses propriétés coïncident avec celles des valérines artificielles.

4. En ce qui concerne la composition, l'identification directe est impossible, car la phocénine n'a pu être séparée

(1) *Recherches sur les corps gras*, pages 190, 287, 467. L'huile de dauphin (espèce nouvelle? *Delphinus marginatus*, Duv.; pris à Dieppe) que j'ai étudiée possédait une densité égale à 0,920 et fournissait  $\frac{1}{100}$  environ d'acide volatil. Traitée par deux fois son volume d'alcool absolu, elle a cédé à l'alcool une huile qui, soumise à un second traitement par l'alcool, m'a fourni un liquide renfermant  $\frac{1}{10}$  de phocénine. La densité de ce liquide était égale à 0,948. Je l'ai employé à quelques expériences que j'indique plus loin.

La phocénine m'a paru se rencontrer également dans une huile provenant de deux espèces de squales (*Mustelus vulgaris*, Cuv.; « Lentillat. »; et *Scymnus nicæensis*, Cuv.). Cette huile nageait à la surface d'un vase plein d'alcool qui renfermait le fœtus et la vésicule ombilicale de ces poissons.

à l'état de pureté absolue des matières grasses neutres qui l'accompagnent dans les huiles de dauphin. Mais les expériences numériques par lesquelles M. Chevreul a établi l'existence et la constitution de la phocénine permettent de la comparer, jusqu'à un certain point, avec les corps qui précèdent.

Pour faire cette comparaison, j'admettrai, au préalable, que les acides gras fixes sont unis, dans chacune des huiles saponifiées, à la même proportion de glycérine que dans les graisses proprement dites (1); c'est par cette voie que l'on peut arriver à connaître le poids de la glycérine unie à l'acide phocénique.

Voici les résultats :

1°. L'huile de marsouin saponifiée a fourni :

82,2 pour 100 d'acides gras fixes,  
16,0 » de phocénate de baryte,  
14,0 » de glycérine.

D'où l'on déduit que, sur 100 parties, pour  
9,6 d'acide phocénique, il y a mise en liberté de  
6,4 de glycérine, ou pour  
10,0 d'acide phocénique hydraté, de  
6,7 de glycérine.

Traitée par l'alcool (2), l'huile de marsouin a fourni successivement :

2°. Une huile n° 1, dans laquelle, sur 100 parties, à  
16,7 d'acide phocénique, répondent  
7,3 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide phocénique hydraté,  
4,4 de glycérine.

(1) D'après la moyenne de six saponifications de graisses animales, opérées par M. Chevreul, à 5,8 d'acide gras fixe mis en liberté, répondent 8,9 de glycérine.

(2) Cf. CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, pages 287 et suivantes.

3°. Une huile n° 2, dans laquelle, sur 100 parties, à  
16,1 d'acide phocénique, répondent  
7,1 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide phocénique,  
4,4 de glycérine.

4°. Une huile n° 3, dans laquelle, sur 100 parties, à  
7,8 d'acide phocénique, répondent  
4,0 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide phocénique,  
5,1 de glycérine.

5°. L'huile n° 1, traitée par l'alcool, a fourni un nouveau  
liquide (phocénine). Ce corps saponifié produit,  
sur 100 parties, pour  
35,9 d'acide phocénique,  
9,5 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide phocénique,  
2,7 de glycérine.

6°. L'huile de *Delphinus globiceps*, purifiée, a fourni  
d'une part des acides gras, et d'autre part de la glycérine  
et de l'éthyl; reportant l'éthyl sur les acides gras fixes et l'y  
supposant dans le même rapport (3 parties d'acide pour 2  
d'éthyl) que dans la cétine qui se sépare spontanément de  
cette huile, on trouve, sur 100 parties, pour  
20,8 d'acide phocénique,  
12,2 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide phocénique,  
5,9 de glycérine.

Ces résultats nous montrent que la phocénine fournit  
des quantités de glycérine infiniment plus considérables  
que les combinaisons naturelles formées par les acides gras  
fixes. Comparons ces quantités à celles que doivent fournir  
les valérines artificielles.

La monovalérine doit donner, sur 100 parties, pour

57,9 d'acide valérique hydraté,  
52,3 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide valérique,  
9,0 de glycérine.

La divalérine doit donner, sur 100 parties, pour

73,4 d'acide valérique,  
33,1 de glycérine, c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide valérique,  
4,5 de glycérine.

La trivalérine doit donner, sur 100 parties, pour

89,0 d'acide valérique,  
26,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide valérique,  
3,0 de glycérine.

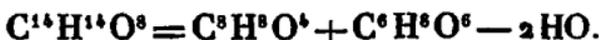
5. Les nombres que fournit l'expérience pour la phocénine sont compris, sensiblement, entre les deux limites relatives aux valérines artificielles. Les propriétés de la phocénine, surtout sa résolution en acide phocénique et glycérine, complètent le rapprochement.

La phocénine peut donc être regardée comme formée par des composés identiques avec les valérines artificielles.

## § 2. — BUTYRINES.

L'acide butyrique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monobutyryne, la dibutyryne et la tributryne. Il paraît en outre donner naissance à une combinaison acide.

### I. *Monobutyryne*,



1. La monobutyryne s'obtient :

1°. En abandonnant à la température ordinaire, pen-

dant trois mois, soit au soleil, soit à la lumière diffuse, un mélange de glycérine et d'acide butyrique. Elle ne se forme ainsi qu'en faible proportion.

2°. En chauffant à 200 degrés, pendant trois heures, l'acide butyrique, en présence d'un excès de glycérine. Cette température ne doit pas être dépassée.

C'est un liquide neutre, huileux, odorant, d'une saveur aromatique et amère, mais sans arrière-goût désagréable. Pour peu qu'il ait le contact de l'air, il ne tarde pas à acquérir une réaction acide, d'ailleurs extrêmement faible.

2. Deux analyses du liquide préparé à 200 degrés, ont fourni :

I. M.	0,203	CO <sup>2</sup> .	0,3795	HO.	0,1635	C.	51,0	H.	8,9
II. M.	0,2635	CO <sup>2</sup> .	0,488	HO.	0,209	C.	50,5	H.	8,8
		D'où.....				C.	50,8	H.	8,9

Une analyse du liquide, préparé à la température ordinaire, a fourni :

M. . .	0,197	CO <sup>2</sup> ...	0,374	C...	51,8
--------	-------	---------------------	-------	------	------

La formule exige :

C.....	51,8	H.....	8,6
--------	------	--------	-----

3. Sa densité est égale à 1,088, à 17 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, elle reste liquide et à peu près aussi fluide qu'à la température ordinaire.

Voici comment elle se comporte relativement à l'eau : si à 8 volumes de monobutyryne on ajoute successivement 1, 2, 3 volumes d'eau, l'eau s'y dissout et le tout forme une liqueur limpide. Deux volumes d'eau ajoutés à ce mélange le rendent très-légèrement opalin ; 13 nouveaux volumes d'eau (en tout 18) produisent une émulsion opaque et homogène (1). Cette émulsion est stable, et reste totale,

(1) D'après M. Chevreul, la butyryne naturelle présente vis-à-vis de l'alcool des phénomènes analogues : 120 parties de butyryne et 100 parties d'alcool forment une liqueur limpide; avec 20 parties de butyryne et 100 parties d'alcool, la liqueur est trouble.

même après quelques heures de repos. Si l'on étend successivement d'eau ce mélange opalin, de façon à mettre en présence d'un volume de monobutyryne, 5, puis 32 et même 220 volumes d'eau, la liqueur demeure toujours à l'état d'émulsion totale, stable et opaline; 900 volumes d'eau rendent la transparence à peu près parfaite, sans qu'on puisse cependant affirmer si c'est là une solution véritable.

Ainsi, la monobutyryne peut être mélangée à l'eau et former une émulsion stable dans des proportions quelconques. Cette propriété la caractérise et permet de la distinguer rapidement des autres butyrynes. Ces expériences ont été répétées sur des préparations différentes; elles ne réussissent complètement que si la monobutyryne est préparée à une température inférieure, ou tout au plus égale à 200 degrés.

4. Saponifiée par l'eau de baryte, elle se réduit en glycérine et acide butyrique. Ce dernier monte à la moitié environ du poids de la monobutyryne, ce qui correspond à la théorie.

Voici comment cette saponification a été exécutée: J'ai introduit, dans un ballon, de la monobutyryne avec de l'eau de baryte en excès, j'ai fermé le ballon et je l'ai maintenu longtemps à 100 degrés. Puis j'ai saturé très-exactement par l'acide sulfurique la baryte non neutralisée; j'ai filtré, évaporé à sec, et repris par l'alcool absolu froid. Il est resté du butyrate de baryte insoluble, cristallisant en larges écailles. Quant à la glycérine; elle était légèrement salée.

5. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monobutyryne se change, à froid, en éther butyrique et glycérine.

6. Une butyryne s'obtient encore en faisant agir à 100 degrés le gaz chlorhydrique ou l'acide sulfurique concentré sur un mélange de glycérine et d'acide butyrique. L'acide phosphorique et l'acide tartrique provoquent également la combinaison.

C'est par le concours des deux premiers acides que MM. Pelouze et Gélis ont obtenu ce corps, le premier des corps gras neutres qui ait été reproduit artificiellement.

Ainsi obtenu au moyen d'un acide auxiliaire, il retient en général, à l'état neutre, une portion de l'acide qui a provoqué la combinaison. Cependant j'ai obtenu une fois, par l'acide sulfurique, de la butyrine exempte de toute trace de cet acide.

7. On obtient une butyrine en chauffant à 100 degrés, pendant cent deux heures, un mélange de glycérine, d'éther butyrique et d'acide chlorhydrique. L'opération terminée, on décante l'éther butyrique non décomposé et on l'évapore; il laisse un résidu neutre, fixe, presque inodore, complètement et facilement soluble dans l'éther; ce résidu, traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique, se dédouble en éther butyrique et glycérine. C'est donc une butyrine.

L'éther butyrique, chauffé à 100 degrés avec la glycérine seulement, commence à former, en cent deux heures, une trace de matière neutre, fixe et soluble dans l'éther.

## II. Dibutyryne,



1. La dibutyryne se prépare :

1°. En chauffant à 275 degrés, pendant quinze heures, un mélange de glycérine et d'acide butyrique. Toutes les fois que dans la préparation de la monobutyryne la température dépasse 220 degrés environ, il paraît y avoir formation de dibutyryne, du moins si l'on en juge par l'action émulsive de l'eau (1).

---

(1) Une préparation faite à 275 degrés a présenté divers phénomènes que je crois devoir rappeler; ils semblent indiquer que la dibutyryne résultait dans ce cas d'une décomposition ultérieure de la monobutyryne d'abord formée. En effet, après avoir maintenu six tubes à 200 degrés pendant trois heures, j'en ouvris un, et je fis l'extraction et l'analyse du produit neutre. C'était de la monobutyryne ainsi formée en grande abondance. Les cinq

2°. En chauffant à 200 degrés, pendant quelques heures, l'acide butyrique étendu d'eau avec la glycérine.

3°. En chauffant à 200 degrés, pendant trois heures, un mélange de 1 partie de glycérine et de 4 parties d'acide butyrique (1).

Le premier procédé fournit également, comme je l'ai dit plus haut, la distéarine et la divalérine, corps de la même série. Ces composés semblent se former toutes les fois que l'action de l'acide sur la glycérine est poussée trop loin (275 degrés), ou bien reste incomplète (acides aqueux à 200 degrés, acides gras fixes à 100 degrés).

La dibutyryne est un liquide neutre, huileux, odorant, se mêlant avec l'alcool et l'éther. Exposé à l'air, il prend bientôt une très-légère réaction acide; étendu sur les mains, il rancit très-vite.

2. L'analyse de la dibutyryne a fourni pour ce corps, préparé à 275 degrés :

M. 0,212  $\frac{3}{4}$  CO<sup>2</sup>. 0,420 HO. 0,1805 C. 53,8 H. 9,4

La même distillée :

M. 0,3245 CO<sup>2</sup>. 0,631 HO. 0,260 C. 53,1 H. 8,9

Une analyse effectuée sur la dibutyryne, préparée à 200 degrés, avec l'acide aqueux, a fourni :

M... 0,233 CO<sup>2</sup>... 0,449 C... 52,6

L'analyse de la dibutyryne, préparée par le troisième procédé, fournit : 1°. Pour la partie qui se sépare de la liqueur aqueuse, au moment de la saturation par le carbonate alcalin :

autres tubes chauffés ensuite à 275 degrés pendant douze à quinze heures, produisirent de la dibutyryne : la proportion totale de ce corps fournie par les cinq tubes était inférieure à celle de la monobutyryne formée dans le tube unique retiré au commencement de l'expérience.

(1) J'avais d'abord regardé le corps ainsi formé comme distinct de la dibutyryne; mais, d'après ses propriétés et les résultats de saponification, il me paraît devoir y être réuni, malgré la légère divergence des analyses.

M. 0,264 CO<sup>2</sup>. 0,524 HO. 0,2075 C. 54,1 H. 8,7

2°. Pour la partie qui reste dissoute dans la liqueur aqueuse et que l'éther en extrait :

M... 0,336 CO<sup>2</sup>... 0,6685 C... 54,3

3°. Une autre préparation a donné :

M. 0,276 CO<sup>2</sup>. 0,544 HO. 0,226 C. 53,8 H. 9,1

La formule exige :

C..... 52,8 H..... 8,8

3. La densité de la dibutyryne est égale à 1,082 à 17 degrés avant distillation ; à 1,081 à 17 degrés après distillation. Préparée par le troisième procédé, sa densité est de 1,084.

Voici comment l'eau se comporte avec la dibutyryne (premier et troisième procédés) : 1 volume de dibutyryne forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide ; 1 volume d'eau ajouté à ce mélange précipite la dibutyryne qui se rassemble rapidement au fond du vase, surtout si l'on ajoute encore 3 volumes d'eau ; 150 à 200 volumes d'eau forment une solution ou une émulsion transparente.

4. Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise vers 320 degrés sans altération sensible, pourvu qu'on ne pousse pas la distillation jusqu'au bout ; sinon, elle commence à s'acidifier et à fournir de l'acroléine.

Refroidie à —40 degrés, elle demeure liquide, mais sa fluidité diminue.

5. Traitée par la baryte, la dibutyryne (préparée soit par le premier, soit par le troisième procédé) se réduit en glycérine (légèrement salée) et acide butyrique. Elle fournit de ce dernier, dans les deux cas, les deux tiers de son poids, ce qui correspond à la théorie.

6. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la dibutyryne se dédouble en quelques heures en éther butyrique et glycérine ; chauffée à 100 degrés, pendant quatre-

vingt-huit heures, avec de l'alcool, elle commence à subir le même dédoublement. Il ne se manifeste pas dans le mélange de dibutyryne et d'alcool abandonné pendant trois semaines dans un vase clos, à la température ordinaire; mais il se produit sous l'influence de l'air.

7. Traitée par l'ammoniaque en solution aqueuse, la dibutyryne produit en cinq jours des cristaux de butyramide.

Ces cristaux, purifiés, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

M. 0,262 CO<sup>2</sup>. 0,529 HO. 0,255 C. 55,1 H. 10,8

La formule



exige :

C. . . . . 55,2                      H. . . . . 10,4

8. 1<sup>er</sup>,2 de dibutyryne, ayant été chauffés avec 1 gramme d'eau à 220 degrés pendant six heures, se sont décomposés avec mise en liberté des deux tiers environ de leur acide butyrique. L'addition d'une trace d'acide benzoïque, dans une expérience semblable et simultanée, n'a rien changé au phénomène.

Cette action décomposante de l'eau paraît s'exercer dès la température ordinaire. En effet, les butyrynes, au contact de l'atmosphère, s'acidifient très-rapidement, légèrement à la vérité. Cette acidification n'est pas due à un phénomène d'oxydation. En effet, la monobutyryne et la dibutyryne, en présence de l'oxygène humide, avec ou sans addition de laiton en limaille ou d'oxyde de plomb, n'absorbent pas de quantités sensibles d'oxygène en deux mois et demi. Il en est de même de l'éther butyrique, composé également susceptible d'une acidification spontanée.

### III. Tributyrine,



1. La tributyrine s'obtient en chauffant à 240 degrés, pendant quatre heures, la dibutyryne avec dix à quinze fois son poids d'acide butyrique.

C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue aux autres butyrines, d'un goût piquant, puis amer. Il est fort soluble dans l'alcool et l'éther, mais insoluble dans l'eau; il m'a paru peu soluble dans l'alcool dilué froid.

2. L'analyse a fourni :

M. 0,220 CO<sup>2</sup>. 0,4825 HO. 0,181 C. 59,8 H. 9,1

La formule exige :

C. . . . . 59,6      H. . . . . 8,6

3. La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à 8 degrés.

4. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la tributyrine fournit de l'éther butyrique et de la glycérine.

#### IV. *Sur l'identité de la butyrine naturelle avec les butyrines artificielles.*

1. L'acide butyrique uni à la glycérine constitue l'un des principes immédiats du beurre, la butyrine. Jusqu'à quel point la butyrine naturelle peut-elle être assimilée aux trois corps que je viens de décrire?

2. La butyrine, d'après M. Chevreul (1), est liquide, odorante, fort soluble dans l'alcool.

3. Elle est neutre et résoluble en acides butyrique et glycérine, ce qui est le caractère essentiel. Sa stabilité est aussi faible que celle de la phocénine; il suffit de même de distiller sa dissolution alcoolique pour déterminer la mise en liberté d'un peu d'acide butyrique. On sait d'ailleurs avec quelle rapidité le beurre s'acidifie au contact de l'atmosphère. Ces diverses propriétés coïncident avec celles des butyrines artificielles.

4. En ce qui concerne la composition, de même que pour la phocénine, l'identification directe est impossible. Mais on peut établir jusqu'à un certain point cette com-

---

(1) *Recherches sur les corps gras*, pages 192, 270.

paraison sur les expériences numériques faites par M. Chevreul pour démontrer l'existence et la constitution de la butyrine.

Les nombres expérimentaux que j'ai indiqués à l'occasion de la phocénine, nombres relatifs au poids de la glycérine unie aux acides gras fixes, me serviront de point de départ pour déterminer le poids de la glycérine unie à l'acide butyrique. Je négligerai d'ailleurs les acides gras volatils autres que l'acide butyrique; la proportion en est trop faible pour entrer ici en ligne de compte.

1°. Le beurre a fourni, sur 100 parties :

88,5 d'acides gras fixes,

5,0 de sels de baryte formés par les acides volatils, ou pour abréger, de butyrate de baryte,

11,8 de glycérine;

D'où l'on déduit que sur 100 parties, pour

2,85 d'acide butyrique hydraté, il y a mise en liberté de 3,6 de glycérine, ou, pour

10,0 d'acide butyrique, de

12,6 de glycérine.

Traité par l'alcool, ce beurre a donné successivement :

2°. Une huile n° 1, dans laquelle, sur 100 parties, à

5,95 d'acide butyrique, répondent

4,1 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

6,9 de glycérine.

3°. Une huile n° 2, dans laquelle, sur 100 parties, à

4,9 d'acide butyrique, répondent

3,1 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

6,3 de glycérine.

4°. Dans une autre série d'expériences faites sur la partie liquide du beurre :

Une huile n° 1 (butyrine) a fourni, sur 100 parties ,  
14,8 d'acide butyrique et  
5,0 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide butyrique,  
3,4 de glycérine.

5°. Une huile n° 2 a fourni, sur 100 parties,  
8,3 d'acide butyrique,  
3,3 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide butyrique,  
4,0 de glycérine.

6°. Après séparation d'une huile n° 3, le résidu a fourni  
sur 100 parties,  
4,9 d'acide butyrique et  
1,6 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide butyrique,  
3,1 de glycérine.

Ainsi la butyrine naturelle fournit des quantités relatives de glycérine beaucoup plus fortes que les combinaisons naturelles formées par les acides gras fixes.

D'ailleurs, la monobutyryne doit donner, sur 100 parties,  
54,3 d'acide butyrique hydraté et  
56,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide butyrique,  
10,5 de glycérine.

La dibutyryne doit donner, sur 100 parties,  
70,4 d'acide butyrique et  
36,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide butyrique,  
5,2 de glycérine.

La tributyrine doit donner, sur 100 parties,  
87,3 d'acide butyrique et  
30,5 de glycérine; c'est-à-dire, pour  
10,0 d'acide butyrique,  
3,5 de glycérine.

5. Les nombres que fournit l'expérience pour la buty-  
rine naturelle sont compris à peu près entre les deux li-  
mites relatives aux butyrines artificielles. Ses propriétés,  
et surtout sa résolution en acide butyrique et glycérine, com-  
plètent le rapprochement. La butyrine naturelle peut donc  
être regardée comme formée par des composés identiques  
avec les butyrines artificielles.

*V. Sur l'existence probable d'une combinaison acide  
formée par la glycérine et l'acide butyrique.*

1. Dans la préparation des butyrines j'ai souvent ob-  
servé les phénomènes suivants : après saturation exacte,  
autant que possible, par le carbonate de potasse très-con-  
centré, du liquide retiré des tubes, ce liquide se sépare net-  
tement en deux couches. Si l'on agite avec une petite quan-  
tité d'éther, la couche supérieure forme avec l'éther un  
mélange stable et susceptible d'être filtré. Si l'on décante  
ce mélange et si l'on y ajoute de l'éther en grande quantité,  
il y a aussitôt précipitation d'une couche aqueuse infé-  
rieure, et formation d'une couche étherée supérieure qui  
renferme la combinaison neutre.

La couche aqueuse précipitée retient une proportion  
notable de butyrine, et ne la cède à l'éther qu'avec beau-  
coup de difficulté. Vingt-cinq à trente traitements par l'é-  
ther froid sont nécessaires pour enlever complètement cette  
butyrine.

La butyrine éliminée, j'ai concentré à feu nu la liqueur  
aqueuse jusqu'à cristallisation. Durant cette opération,  
exécutée dans une cornue, il ne se dégage pas de vapeurs  
acides (1).

2. La matière saline ainsi obtenue, fournit, au moyen  
de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, de l'éther butyrique,

---

(1) Si la matière retient de la butyrine, il se dégage, pendant l'évapora-  
tion, des vapeurs d'acide butyrique.

de la glycérine et du chlorure de potassium. On sépare par l'alcool absolu ces deux derniers corps.

Dans une expérience de ce genre j'ai obtenu :

0<sup>gr</sup>,088 de glycérine, et

0<sup>gr</sup>,133 de chlorure de potassium ; c'est-à-dire,

0<sup>gr</sup>,084 de potasse.

3. Ces faits, ces nombres, les phénomènes analogues que j'ai observés dans la préparation des acétines et des benzoycines, me paraissent rendre très-probable l'existence d'une combinaison particulière renfermant à la fois de l'acide butyrique, de la glycérine et de la potasse, c'est-à-dire d'un butyroglycérate de potasse.

#### VI. *Action du suc pancréatique sur la monobutyryne et sur les corps gras neutres.*

Après avoir rapporté les faits que j'ai observés relativement aux butyrines, je crois pouvoir ajouter en appendice quelques expériences relatives à l'action qu'exerce le suc pancréatique sur la monobutyryne et sur les corps gras neutres.

On sait que M. Bernard a découvert que les corps gras naturels deviennent rapidement acides sous l'influence du suc pancréatique. Le beurre particulièrement témoigne de cette acidification, non-seulement par l'action qu'il exerce sur le tournesol, mais aussi par l'odeur caractéristique de l'acide butyrique (1).

Les butyrines que j'ai obtenues jouissent également de cette propriété. D'après M. Bernard, la facilité et la netteté avec lesquelles les butyrines artificielles s'acidifient sous l'influence du suc pancréatique fourniraient un signe spécifique propre à caractériser ce liquide. La monobutyryne pure se prête spécialement à ces expériences en raison de la propriété qu'elle possède de former avec l'eau

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 249, 283.

en toutes proportions des mélanges stables. La diacétine, qui jouit de la même propriété, est également acidifiée avec une grande rapidité (1). La monochlorhydrine, pareillement miscible à l'eau, résiste beaucoup plus, résistance que j'ai remarquée aussi dans ce corps vis-à-vis de l'oxyde de plomb. Ces faits ont été constatés par M. Bernard.

D'après le désir de ce savant, j'ai cherché à isoler les produits (acide et glycérine) du dédoublement des corps gras neutres suivants : monobutyryne et graisse de porc (2), ce dédoublement étant opéré sous l'influence du suc pancréatique.

Voici comment j'ai opéré :

1. A 20 grammes environ de suc pancréatique frais et de bonne qualité, j'ai ajouté quelques décigrammes de monobutyryne et j'ai maintenu le tout à une douce chaleur pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, le liquide était devenu d'un blanc laiteux, et exhalait une très-forte odeur d'acide butyrique.

Je l'ai étendu de son volume d'eau et agité trois fois avec de l'éther pour dissoudre la butyryne non décomposée et l'acide butyrique. Un quatrième traitement n'a extrait que des traces de matière grasse, un cinquième n'en a plus fourni du tout. J'ai ainsi obtenu : (A) une dissolution étherée des corps gras ; (B) un liquide aqueux débarrassé de corps gras, mais pouvant renfermer de la glycérine.

A. L'éther a été évaporé au bain-marie. Au résidu qu'il a laissé, j'ai ajouté un peu d'eau, et comme ce résidu présentait une réaction acide, je l'ai saturé exactement par une dissolution titrée de baryte. La baryte employée répondait à 0<sup>gr</sup>,106 d'acide butyrique libre. J'ai agité aussitôt avec de l'éther à plusieurs reprises, pour dissoudre la butyryne, jusqu'à ce qu'un dernier traitement évaporé ne

(1) Cette réaction est applicable même à l'éther acétique.

(2) Ce corps ne renferme pas d'acide volatil.

fournit plus aucun résidu. J'ai ainsi obtenu un liquide étheré (a) et un liquide aqueux (b).

(a). Le liquide étheré évaporé a fourni seulement quelques centigrammes de *butyrine*. Ce corps avait donc été presque entièrement décomposé par l'action du suc pancréatique.

(b). Le liquide aqueux évaporé dans une étuve a fourni du butyrate de baryte cristallisé. Ce sel répond précisément à l'*acide butyrique libre* produit par l'action du suc pancréatique sur la *butyrine*.

B. Le liquide aqueux dont j'avais séparé les corps gras devait renfermer la glycérine correspondante à l'*acide butyrique*. J'ai filtré ce liquide, et je l'ai évaporé à sec au bain-marie, en présence d'un excès d'oxyde de plomb. J'ai repris une seule fois le résidu par l'alcool absolu froid. J'ai ainsi obtenu une liqueur alcoolique (c) et un résidu insoluble (d).

(c). La liqueur alcoolique a été étendue d'eau et additionnée d'*acide sulfhydrique*, lequel a précipité un peu d'oxyde de plomb dissous dans cette liqueur. J'ai évaporé au bain-marie le liquide filtré et j'ai obtenu en quantité notable un sirop d'un goût d'abord sucré, puis légèrement salin, insoluble dans l'éther et déliquescent. Ces caractères, joints à la dissolution de l'oxyde de plomb et à l'origine du produit, s'accordent avec l'existence de la *glycérine*.

(d). Le résidu insoluble dans l'alcool absolu a été traité par l'eau. Il lui cède une matière soluble qui renferme des *butyrates*. Ces sels ont été sans doute produits par les matières alcalines que renferme le suc pancréatique. On sait, en effet, que ce suc, à l'état frais, possède une légère réaction alcaline. La production de ces *butyrates* est un phénomène secondaire et limité; elle n'influe évidemment en rien sur la production de l'*acide butyrique libre*, mais elle peut concourir dans une certaine mesure à celle de la *glycérine*.

2. A 15 grammes environ de suc pancréatique frais recueilli sur un chien, j'ai mêlé quelques grammes de graisse de porc récemment préparée et rigoureusement neutre. J'ai maintenu le tout à une douce chaleur pendant vingt-quatre heures. Cela fait, j'ai agité le mélange avec de l'éther froid, décanté et filtré le liquide éthéré.

A. L'éther a dissous ainsi une partie des corps gras qu'il abandonne par l'évaporation. Cette matière grasse est sans action sur la teinture aqueuse de tournesol; mais, si l'on y ajoute un peu d'alcool tiède, la teinture rougit aussitôt. Elle a exigé, pour être ramenée au bleu, dans ces conditions, dix-sept gouttes d'eau de strontiane titrée, quantité équivalente à 0<sup>sr</sup>,055 environ d'acides gras fixes mis en liberté. Pour isoler le sel ainsi formé, j'ai jeté aussitôt sur un filtre la liqueur et le précipité, et j'ai épuisé à froid par l'eau, l'alcool, puis l'éther.

(a). L'éther a dissous une quantité assez forte de matière grasse neutre qui se retrouve surtout dans les premières parties du traitement; il a dû, de plus, dissoudre les sels gras à base alcaline, à supposer que le corps gras précédemment isolé en contient; enfin, il a dû enlever la plus grande partie de l'oléate de strontiane, composé qui m'a paru se trouver en effet dans les derniers traitements.

(b). Le précipité ainsi épuisé par l'éther froid et desséché, a été décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant. J'ai isolé par là l'acide gras qu'il renfermait, *acide gras cristallin fusible à 61 degrés*. Traité de nouveau par l'eau de strontiane et l'éther, puis par l'acide chlorhydrique, cet acide gras conserve le même point de fusion, 61 degrés.

B. Après avoir traité par l'éther le mélange de graisse de porc et de suc pancréatique, j'ai ajouté de l'eau à ce mélange non encore épuisé, j'ai filtré, j'ai coagulé par la chaleur le liquide aqueux, j'ai filtré de nouveau et évaporé

à sec au bain-marie, en présence de l'oxyde de plomb. J'ai repris par l'alcool absolu froid, traité par l'acide sulfhydrique qui colore en noir la liqueur, filtré, évaporé au bain-marie. J'ai ainsi obtenu un dernier résidu déliquescent, d'un goût légèrement sucré, puis salin, d'ailleurs extrêmement faible.

3. Comme contrôle de l'expérience précédente, j'ai soumis simultanément à la même série de traitement 15 grammes environ du même suc pancréatique pris isolément.

*A.* Par l'éther, il a fourni une trace imperceptible d'un corps, acide seulement vis-à-vis de la teinture de tournesol alcoolisée. Une seule goutte de l'eau de strontiane, employée dans l'expérience précédente (3 gouttes = 2 milligrammes), a ramené fortement au bleu le tournesol ainsi rougi. Ce résultat est bien différent de celui auquel a donné lieu la graisse de porc.

*B.* Le liquide aqueux a donné finalement, par l'oxyde de plomb et l'alcool absolu, une liqueur que ne troublait pas l'hydrogène sulfuré, puis un très-léger résidu déliquescent et très-salé. Ce résidu m'empêche de conclure avec certitude à l'existence expérimentale de la glycérine dans l'expérience n° 2, malgré la dissolution de l'oxyde de plomb et le goût légèrement sucré du résidu.

4. Pour éprouver encore les résultats précédents, en tant que relatifs à une action spéciale du suc pancréatique, M. Bernard m'a fourni 15 grammes environ de la salive du même animal; j'y ai ajouté quelques centigrammes de monobutyryne, composé fort altérable, comme je l'ai dit plus haut. La salive n'a pas émulsionné la monobutyryne, corps cependant émulsionnable dans l'eau pure. J'ai soumis le mélange à la même série de traitements que dans l'expérience n° 2; j'ai même opéré simultanément.

*A.* Par l'éther, j'ai obtenu la monobutyryne à peu près

inaltérée, renfermant seulement une trace d'acide sensible au tournesol, mais neutralisé par une seule goutte d'eau de chaux.

B. Le liquide aqueux a fourni finalement, d'une part, un résidu déliquescent presque imperceptible; de l'autre, un peu de butyrates.

En résumé, sous l'influence du suc pancréatique, la monobutyryne a été décomposée presque complètement en acide butyrique et glycérine;

La graisse de porc a été décomposée avec régénération d'un acide gras fixe, fusible à 61 degrés, et probablement de glycérine;

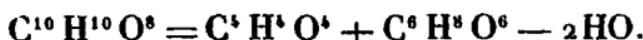
Tandis que la salive n'a pas agi sensiblement sur la monobutyryne.

Ces résultats sont conformes aux faits découverts par M. Bernard.

### § 3. — ACÉTINES.

L'acide acétique, que je crois devoir rapprocher ici des acides gras, forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres, la monacétine, la diacétine et la triacétine.

#### I. Monacétine,



1. La monacétine s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable. Une acétine se forme également, mais à l'état de traces, à la température ordinaire, au bout de trois mois de contact.

C'est un liquide neutre, d'une odeur légèrement éthérée, se mêlant avec l'éther.

2. Deux analyses ont donné :

I. M.	0,290	CO <sup>2</sup> .	0,489	HO.	0,1985	C.	46,0	H.	7,6
II. M.	0,253	CO <sup>2</sup> .	0,424	HO.	0,168	C.	45,7	H.	7,4
				D'où.....		C.	45,8	H.	7,5

La formule exige :

C. . . . . 44,8      H. . . . . 7,5.

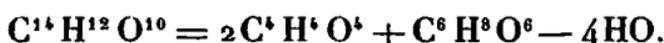
3. Sa densité est égale à 1,20. Elle forme, avec un  $\frac{1}{2}$  volume d'eau, un mélange limpide qui se trouble par l'addition de 2 nouveaux volumes d'eau; cependant l'acétine ne se sépare pas. Malgré l'addition d'une grande quantité d'eau, l'émulsion demeure opaline.

4. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monacétine fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

5. En saturant d'acide chlorhydrique à 100 degrés le mélange d'acide acétique et de glycérine, il se forme, au bout de neuf jours, une acétine mêlée de chlorhydrine.

En distillant un mélange d'acide sulfurique, de glycérine et d'acide acétique, je n'ai pas obtenu d'acétine.

## II. *Diacétine,*



1. La diacétine s'obtient dans les circonstances les plus variées; presque tous les procédés viennent aboutir à ce composé; on la forme :

1°. En chauffant l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine à 200 degrés pendant trois heures : c'est la méthode qui donne d'ordinaire les combinaisons de la première série ;

2°. En chauffant l'acide acétique cristallisable avec la glycérine à 275 degrés ;

3°. En chauffant à 200 degrés avec la glycérine l'acide acétique étendu de son volume d'eau.

Ces deux procédés sont ceux qui ont fourni la divalérine, la dibutyryne et la distéarine.

4°. En chauffant à 200 degrés une partie de glycérine avec 4 à 5 parties d'acide acétique. Ce procédé a fourni la dibutyryne.

La purification de la diacétine présente quelques phénomènes analogues à ceux qui m'ont conduit à admettre comme probable l'existence d'un butyroglycérate de potasse (*voir* § BUTYRINES, V) :

En saturant, après l'ouverture du tube, par du carbonate de potasse, l'acide acétique non combiné, il arrive souvent, la neutralisation étant terminée, que le liquide se sépare en deux couches, toutes deux *liquides* et transparentes. Toutes deux renferment une acétine qu'on peut obtenir soit par la distillation, soit par l'action de l'éther. La couche supérieure peut être concentrée, soit dans le vide, soit à feu nu, jusqu'à consistance sirupeuse. Dans cet état, elle ne laisse cristalliser aucun sel, et cependant elle renferme 22 pour 100 de potasse. Elle supporte, sans distiller, une température supérieure à 300 degrés; elle prend seulement ainsi une odeur de térébenthine épuisée; elle est déliquescence et insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool absolu.

Cette séparation en deux couches, après saturation, ne se produit que pour un certain état des liqueurs, état assez difficile à saisir quand il s'agit de l'acide acétique.

La diacétine est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante, se mêlant avec l'éther, soluble dans la benzine, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone. Distillée, elle est tout à fait incolore et conserve sa neutralité.

2. Une analyse de diacétine préparée à 200 degrés, en présence d'un excès de glycérine, a fourni :

M. 0,236 CO<sup>2</sup>. 0,4125 HO. 0,154 C. 47,7 H. 7,3

Deux analyses de la même, distillée, ont fourni :

I. M. 0,239 CO<sup>2</sup>. 0,4185 HO. 0,156 C. 47,8 H. 7,3

II. M. 0,248 CO<sup>2</sup>, 0,434 HO. 0,173 C. 47,7 H. 7,7

D'où..... C. 47,7 H. 7,5

Une analyse de diacétine, préparée à 275 degrés, a

fourni :

M. 0,226 CO<sup>2</sup>. 0,394 HO. 0,157 C. 47,5 H. 7,7

Une analyse de diacétine, préparée à 200 degrés avec l'acide étendu d'eau, a fourni :

M. 0,288 CO<sup>2</sup>. 0,497 HO. 0,200 C. 47,1 H. 7,7

Une analyse de diacétine, préparée à 200 degrés en présence d'un grand excès d'acide, a fourni :

I. M. 0,240 CO<sup>2</sup>. 0,418 HO. 0,161 C. 47,5 H. 7,4

II. M. 0,324 CO<sup>2</sup>. 0,566 HO. 0,202 C. 47,6 H. 6,9

D'où..... C. 47,5 H. 7,1

La formule exige :

C..... 47,8 H..... 6,8

3. La diacétine distillée possède, à 16°,5, une densité égale à 1,184.

Un autre échantillon, préparé à 275 degrés, et non distillé, présentait, à 13 degrés, une densité de 1,188.

Soumise à l'action ménagée de la chaleur, elle bout et distille à 280 degrés, sans altération.

Refroidie à — 40 degrés, elle prend une consistance pareille à celle de l'huile d'olives sur le point de se figer.

La diacétine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide; 2 nouveaux volumes d'eau déterminent un louche; 5 volumes rendent la liqueur très-opaline; 200 volumes produisent une solution ou émulsion transparente.

4. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la diacétine forme à froid de l'éther acétique et de la glycérine.

5. Traitée par la baryte, la diacétine fournit de la glycérine sucrée et de l'acétate de baryte, séparables par l'alcool absolu froid. J'ai répété cette opération en déterminant le poids des produits de la saponification. 0<sup>sr</sup>,650 de diacétine ont été introduits dans un ballon avec un volume

mesuré d'une solution titrée de baryte. Le ballon a été fermé à la lampe et chauffé au bain-marie pendant un temps suffisant. Puis, j'ai rouvert le ballon et déterminé le titre de la solution (1). La quantité de baryte neutralisée par la saponification répondait à 66,4 pour 100 d'acide acétique. La liqueur aqueuse a été évaporée au bain-marie; le résidu repris par l'alcool absolu froid et lavé à plusieurs reprises avec ce liquide; l'alcool évaporé au bain-marie, puis dans le vide jusqu'à ce que le poids ne variât plus, a fourni la glycérine. J'ai pesé ce corps. Comme il renfermait encore des traces d'acétate de baryte, je l'ai incinéré, et j'ai transformé les cendres en sulfate. Le poids de sulfate de baryte trouvé, poids très-faible d'ailleurs, permet de calculer et de déduire celui de l'acétate retenu par la glycérine. J'ai ainsi obtenu 52,4 pour 100 de glycérine.

D'après ces résultats, 100 parties de diacétine fournissent :

Acide acétique.....	66,4
Glycérine.....	52,4
	<u>118,8</u>

La formule exige :

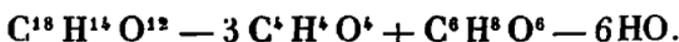
Acide acétique.....	68,2
Glycérine.....	52,3
	<u>120,5</u>

6. La diacétine, de même que l'acide acétique, devient légèrement acide au contact de l'atmosphère. Ce phéno-

(1) Il est nécessaire de tenir compte de la légère réaction alcaline propre à l'acétate de baryte. Pour cela, dans une quantité d'eau égale à celle employée dans l'expérience précédente, j'ai dissous un poids d'acétate de baryte égal ou à peu près au poids produit dans la saponification, et j'ai déterminé la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour amener la liqueur au même degré de neutralité que la dissolution analogue. Sans cette petite correction, le poids de l'acide acétique serait évalué trop bas.

mène coïncide avec l'oxydation de l'acétine : en deux mois et demi, et dans l'obscurité, elle absorbe 1 pour 100 d'oxygène. En présence du laiton, elle absorbe, ainsi que l'éther acétique, 5 pour 100 d'oxygène dans le même laps de temps.

### III. *Triacétine*,



1. La triacétine s'obtient en chauffant la diacétine à 250 degrés, pendant quatre heures, avec quinze à vingt fois son poids d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et légèrement amère, volatil sans résidu, insoluble dans l'eau, et ne se mêlant pas à ce liquide, fort soluble dans l'alcool dilué.

2. L'analyse a fourni pour une première opération :

M. 0,193 CO<sup>2</sup>. 0,355 HO. 0,114 C. 50,2 H. 6,6

Pour une deuxième opération :

M. 0,261 CO<sup>2</sup>. 0,476 HO. 0,165 C. 49,6 H. 7,0

La formule exige :

C. . . . . 49,6            H. . . . . 6,4

3. La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8 degrés.

4. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine se change en éther acétique et glycérine.

5. Traitée par la baryte, elle fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte.

J'ai pesé les produits de cette saponification opérée exactement de la même manière que celle de la diacétine. Le titre perdu par la baryte répondait en centièmes à :

Acide acétique. . . . .	80,6
Le poids de la glycérine à	43,1
	123,7

La formule exige :

Acide acétique.....	82,6
Glycérine.....	<u>42,2</u>
	124,8

#### IV. *Sur l'acétine naturelle.*

La présence de l'acide acétique parmi les produits de la saponification des corps gras a été signalée par M. Chevreul (1) ; toutefois il n'en a rencontré que des traces. Cet acide a été retrouvé depuis à plusieurs reprises dans l'étude des corps gras. Je citerai seulement, à cet égard, l'analyse de l'huile de foie de morue par M. Jongh (2) : dans l'huile noire ce chimiste trouve, sur 100 parties, 0,12 d'acide acétique et 0,16 d'acide butyrique.

Depuis, M. Schweizer (3) a étudié une huile qui paraît renfermer une proportion notable d'acétine (4), l'huile d'*Evonymus Europæus*.

#### V. *Sur la formule de la triacétine, de la tristéarine, des corps gras naturels et des combinaisons analogues.*

1. La détermination de la formule des corps gras naturels a reposé jusqu'ici sur les données expérimentales suivantes :

*A.* Ces corps se résolvent par la saponification en acides gras et glycérine, en fixant les éléments de l'eau.

*B.* La stéarine naturelle renferme, d'après les analyses de M. Duffy, qui a poussé la purification de ce corps plus loin que personne (5), C = 76,3 ; H = 12,1.

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 322.

(2) Rapport annuel présenté le ..... 1843 par Berzelius ; traduction française, pages 383, 386, 387.

(3) *Jahresb. von Liebig*, für 1851, page 444.

(4) Et peut-être de benzoycine.

(5) Voir au § Stéarines, IV.

Saponifiée, elle fournit : 1°. D'après sept déterminations faites par M. Chevreul sur les principes solides des graisses, principes dont la constitution se confond avec celle de la stéarine, au point de vue des saponifications :

Acide gras de 94,4 à 96,4. En moyenne 94,9  
Glycérine.. de 7,2 à 9,8. En moyenne 8,4

2°. D'après une détermination de M. Lecanu :

Acide gras..... 96,9  
Glycérine..... 8,0

3°. D'après M. Duffy :

Acide gras..... 95,6  
Glycérine..... 8,9

C. L'oléine naturelle renferme, d'après M. Chevreul :

C..... 77,9            H..... 11,3

Saponifiée, elle fournit (deux déterminations) :

Acide gras..... 94,5  
Glycérine..... 9,4

D. La palmitine naturelle renferme, d'après M. Stenhouse :

C..... 75,6            H. 12,1

Je ne rapporterai pas les analyses de la myristine, de la laurine, etc.; elles n'ont servi de base à aucune théorie particulière, et les conclusions déduites de l'étude des corps précédents ont été étendues jusqu'ici à tous les autres corps gras naturels, sans donner lieu à des difficultés spéciales.

2. Voici quelles sont les formules principales qui ont été proposées pour représenter les données ci-dessus.

A. M. Lecanu propose pour la stéarine la formule



dans laquelle l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base

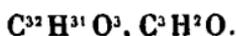
dans le même rapport que dans les stéarates neutres, d'après la formule de l'acide stéarique alors adoptée (1).

B. MM. Pelouze et Liebig (2) préfèrent la formule



ils assimilent la stéarine à l'acide sulfoglycérique.

C. M. Stenhouse attribue à la palmitine la formule



Berzelius (3) adopte et généralise cette formule; il désigne le corps uni à l'acide palmitique,  $C^3 H^2 O$ , sous le nom d'oxyde de lipyle, analogue à l'oxyde d'éthyle; de plus, il reconnaît deux classes de corps gras neutres.

La palmitine est le type de la première; la stéarine, qu'il représente par  $C^{68} H^{66} O^5, C^3 H^2 O, HO$ , le type de la seconde. Ces formules satisfont à la relation entre l'oxygène des deux éléments, acide et base.

D. Depuis, Gmelin (4) a proposé la formule suivante : 4 équivalents d'acide, plus 1 équivalent de glycérine, moins 8 équivalents d'eau.

E. M. Duffly, dans ces derniers temps, a fait la remarque que 1 équivalent de stéarine, en produisant 1 équivalent d'acide, paraît perdre 2 équivalents de carbone (5).

Il pense, de plus, qu'un poids donné d'acide doit renfermer plus d'oxygène et moins d'hydrogène que le poids correspondant du corps gras neutre dont il dérive.

3. Si l'on joint aux diverses formules proposées ci-dessus deux autres aussi simples et aussi probables, et si l'on ramène toutes ces formules à celle que j'ai adoptée pour l'a-

(1) DUMAS, *Traité de Chimie*, tome V, page 64 (1835).

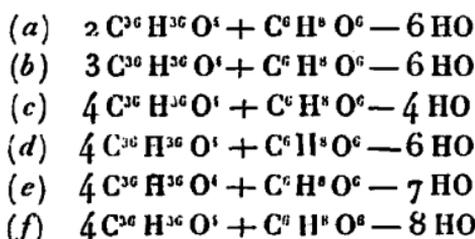
(2) LIEBIG, tome II, page 192. PELOUZE et FRÉMY, tome III, page 570.

(3) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, trad. française; t. VI, p. 426, 441 (1848).

(4) *Handb. der Chemie*, tome IV, page 200, et tome V, page 248 (1848).

(5) *Quarterly Journal of the Chem. Society*, january 1853, p. 307, 308, 309.

cide stéarique, on obtiendra le tableau suivant, dans lequel j'ai calculé la composition centésimale et le poids des produits de saponification correspondants (1) :



Ces formules exigent :

(a)	C. . 77,2	H. . 12,2	acide gras	93,7	glycérine	15,2
(b)	C. . 76,8	H. . 12,3	"	95,7	"	10,3
(c)	C. . 75,5	H. . 12,4	"	95,3	"	7,7
(d)	C. . 76,7	H. . 12,4	"	96,8	"	7,9
(e)	C. . 77,3	H. . 12,4	"	97,5	"	8,0
(f)	C. . 77,9	H. . 12,4	"	98,3	"	8,0

La formule (a) répond à la théorie de l'oxyde de lipyle : combinaisons analogues à la palmitine. Elle ne peut s'appliquer à la stéarine, en raison des nombres relatifs aux saponifications.

La formule (d) répond à la théorie de l'oxyde de lipyle : combinaisons analogues à la stéarine. Elle s'accorde avec la formule de la stéarine donnée par M. Lecanu, et cadre assez bien avec les analyses et les saponifications. Aussi avais-je cru tout d'abord devoir la conserver.

La formule (c) s'accorde avec la formule de la stéarine donnée par MM. Pelouze et Liebig, ainsi qu'avec les données expérimentales.

---

(1) Les considérations qui suivent ont été appliquées, pour fixer les idées, à une formule déterminée de l'acide stéarique; mais elles doivent être regardées comme indépendantes, en général, de toute formule particulière. En effet, entre la proportion d'acide stéarique unie aux bases dans les stéarates et celle qui est combinée à la glycérine dans les stéarines, il existe une relation fixe; cette relation doit subsister quelle que soit la formule adoptée pour l'acide stéarique.

La formule (*f*) est proposée par Gmelin; mais elle s'éloigne notablement des analyses et même des résultats de saponification.

La formule (*e*) s'en écarte moins. Elle correspond à l'oxyde de tétréthylammonium.

La formule (*b*), celle que j'ai cru devoir adopter définitivement, s'accorde avec les analyses. Elle s'écarte un peu plus des résultats de saponification que les formules (*c*), (*d*), (*e*). On peut voir qu'elle satisfait à la première condition remarquée par M. Duffy. Enfin, elle répond à la triéthylamine.

Ces calculs, et ceux tous semblables que l'on pourrait faire pour l'oléine et pour la palmitine, montrent bien quelles difficultés présente la détermination exacte de la formule des corps gras naturels. Ces difficultés tiennent à deux causes : d'une part, au grand nombre d'équivalents qui peuvent entrer dans le composé; de l'autre, au poids atomique élevé des acides gras.

Ces causes ne subsistent plus si l'on étudie les combinaisons correspondantes aux corps gras naturels, mais produites au moyen de divers acides dont l'équivalent est beaucoup plus faible, la tributyrine, la tribenzoycine, la triacétine par exemple.

4. Voici les données expérimentales fournies par l'étude de ces corps.

La tributyrine renferme :

C.... 59,8      H.... 9,1

La tribenzoycine renferme :

C.... 71,9      H.... 5,4

La triacétine renferme :

C.... 49,9      H.... 6,8

Saponifiée, elle produit, en centièmes :

Acide acétique.....	80,6
Glycérine .....	43,1

5. Or les formules exigent :

*Acide butyrique.*

(a)	$2 C^s H^s O^s + C^s H^s O^s - 6 HO.$	C. 61,7	H. 8,7
(b)	$3 C^s H^s O^s + C^s H^s O^s - 6 HO.$	C. 59,6	H. 8,6
(c)	$4 C^s H^s O^s + C^s H^s O^s - 4 HO.$	C. 55,9	H. 8,8
(d)	$4 C^s H^s O^s + C^s H^s O^s - 6 HO.$	C. 58,5	H. 8,7
(e)	$4 C^s H^s O^s + C^s H^s O^s - 7 HO.$	C. 59,7	H. 8,8
(f)	$4 C^s H^s O^s + C^s H^s O^s - 8 HO.$	C. 61,2	H. 8,9

*Acide benzoïque.*

(a)	C .. 72,4	H.... 5,0
(b)	C... 71,3	H.... 5,0
(c)	C... 68,4	H.... 5,2
(d)	C... 70,7	H.... 5,0
(e)	C... 71,9	H.... 4,9
(f)	C... 73,2	H.... 4,7

*Acide acétique.*

(a)	C ... 53,2	H.... 6,3
(b)	C.... 49,6	H.... 6,4
(c)	C.... 44,9	H.... 6,8
(d)	C.... 47,5	H.... 6,5
(e)	C.... 49,1	H.... 6,3
(f)	C.... 50,8	H.... 6,2

D'après les analyses de ces trois corps, les formules (a), (c), (d), (f) doivent être rejetées ; mais les formules

(b) 3 acide + 1 glycérine — 6 eau (triéthylamine),

(e) 4 acide + 1 glycérine — 7 eau (ox. de tétréthylammonium),

répondent à des nombres presque identiques et entre lesquels l'analyse ne pourrait décider que très-difficilement.

Au contraire, la saponification établit entre ces deux

formules une différence tranchée, particulièrement si on l'exécute sur la combinaison acétique, dont l'acide a l'équivalent le plus faible de tous.

En effet, la triacétine de la formule (b) doit fournir :

Acide acétique . . . . .	82,6
Glycérine . . . . .	42,2

et la tétracétine de la formule (c) :

Acide acétique . . . . .	89,2
Glycérine . . . . .	34,2

L'expérience m'a donné :

Acide acétique . . . . .	80,6
Glycérine . . . . .	43,1

Quelle que soit l'erreur possible dans une saponification, ce résultat m'a semblé décisif. J'ai cru pouvoir étendre la formule que l'on en déduit, à tous les composés glycériques de l'ordre le plus élevé, et admettre dans tous une constitution semblable.

6. On remarquera qu'en réunissant les résultats de l'analyse et ceux de la saponification, on détermine l'équivalent de la triacétine d'une manière rigoureuse et sans tâtonnement. La formule : 3 acide + 1 glycérine — 6 eau, ainsi obtenue sans l'intervention d'aucune hypothèse, se trouve offrir précisément la vérification cherchée jusqu'ici dans les formules de la stéarine : *l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base dans le même rapport que dans les sels neutres*. Si l'on admet dans tous les composés glycériques de l'ordre le plus élevé, une constitution pareille, la formule de la triacétine sera le type de celles des corps gras naturels.

#### COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC DIVERS ACIDES ORGANIQUES.

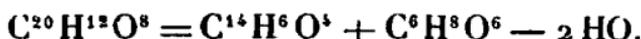
J'ai uni la glycérine avec les acides benzoïque, sébacique et camphorique, par la seule action du temps et de la cha-

leur. Les combinaisons que je vais décrire s'obtiennent et se purifient, comme celle des acides gras volatils, par le carbonate de potasse, la potasse, l'éther; le noir animal et la dessiccation dans le vide chaud.

### § 1. — BENZOYCINES.

J'ai préparé avec l'acide benzoïque deux combinaisons neutres, la monobenzoycine et la tribenzoycine.

#### I. *Monobenzoycine,*



1. La monobenzoycine s'obtient en chauffant la glycérine avec l'acide benzoïque, soit entre 120 et 150 degrés, pendant quarante-quatre heures, en présence d'un excès d'acide, soit vers 200 degrés avec un excès de glycérine, soit à 275 degrés pendant quinze à vingt heures.

A 100 degrés, après cent quatorze heures de réaction, on en obtient seulement quelques gouttes. A la température ordinaire, en trois mois, il s'en forme des traces.

C'est une huile neutre, blonde, très-visqueuse, inoxydable ou à peu près, d'un goût amer et aromatique, douée, surtout à chaud, d'une légère odeur balsamique, extrêmement soluble dans l'éther, dans la benzine et dans l'alcool, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone.

Durant sa préparation se produisent des phénomènes analogues à ceux que j'ai signalés à l'occasion des butyrines (V) et des acétines. Constamment, après l'extraction de la monobenzoycine, le liquide demeure séparé en deux couches, toutes deux insolubles dans l'éther.

La couche supérieure, exposée dans le vide pendant plusieurs jours, a fourni des indices de cristallisation. Elle s'émulsionne avec l'eau. Chauffée, elle fournit en abondance des cendres alcalines.

2. Une analyse de monobenzoycine, préparée à 150 de-

grés, en présence d'un excès d'acide, a fourni :

M. 0,298  $\frac{2}{7}$  CO<sup>2</sup>. 0,6555 HO. 0,163 C. 59,8 H. 6,1

Une analyse de matière, préparée à 200 degrés, en présence d'un excès de glycérine, a fourni :

M. 0,361 CO<sup>2</sup>. 0,807 HO. 0,184 C. 61,0 H. 5,7

Une analyse de matière, préparée à 275 degrés, a fourni :

M. 0,2275 CO<sup>2</sup>. 0,516 HO. 0,128 C. 61,9 H. 6,2

Une autre préparation à 275 degrés, a fourni :

M. 0,2435 CO<sup>2</sup>. 0,551 HO. 0,148 C. 61,7 H. 6,7

La formule exige :

C. . . 61,2            H. . . 6,1

3. La densité de la monobenzoycine est égale à 1,228 à 16°,5.

Refroidie à — 40 degrés, elle forme une masse transparente presque solide, résineuse et susceptible de s'étirer en longs fils.

Soumise à l'action de la chaleur, elle commence à bouillir à 320 degrés en se décomposant, et fournit de l'acroléine et de l'acide benzoïque en abondance. Il se développe en même temps une odeur agréable, analogue à celle qui se produit dans la distillation de l'huile de ricin.

4. Traitée par la potasse à chaud, elle reproduit l'acide benzoïque.

5. Traitée à froid par l'alcool et par l'acide chlorhydrique, elle se change en glycérine et éther benzoïque. Ce dédoublement a lieu, même en chauffant à 100 degrés, pendant quatre-vingt-huit heures, une dissolution de monobenzoycine dans l'alcool. Une dissolution de même nature, abandonnée simplement à l'air libre, prend l'odeur de l'éther benzoïque; mais, conservée dans un vase clos, elle ne subit aucune altération.

6. La monobenzoycine traitée par l'ammoniaque se change en benzamide cristallisée. Ces cristaux, purifiés, ont fourni à l'analyse :

M. 0,292 CO<sup>2</sup>. 0,751 HO. 0,163 C. 70,1 H. 6,2

M. 0,1505 Az H<sup>3</sup> équiv. à  $\frac{55}{205}$  0<sup>87</sup>,213 SO<sup>3</sup>,HO ; Az = 1,09

La formule



exige :

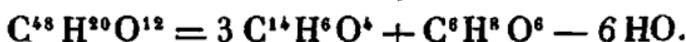
C. . . . 69,4      H. . . . 5,8      Az. . . . 11,6

7. Je viens de parler de la décomposition de la monobenzoycine par l'alcool. Cette décomposition peut être renversée en changeant les conditions de masse relative. Ainsi, l'éther benzoïque chauffé à 100 degrés, pendant cent deux heures, avec l'acide chlorhydrique et la glycérine, subit une double décomposition partielle. Si l'on évapore alors cet éther, il laisse un résidu fixe qui, traité par la chaux et par l'éther, fournit une substance neutre : cette substance neutre, reprise par l'alcool et l'acide chlorhydrique, se décompose en régénérant de la glycérine et de l'éther benzoïque.

L'éther benzoïque, chauffé à 100 degrés, pendant cent deux heures, avec de la glycérine seulement, commence à subir la même décomposition. Évaporé, il laisse un résidu, très-faible d'ailleurs, mais soluble dans l'éther, et reproduisant de la glycérine par l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

8. Rappelons enfin qu'une benzoycine se produit en abondance par l'action du gaz chlorhydrique à 100 degrés. Le corps ainsi obtenu renferme de la chlorhydrine.

9. La monobenzoycine, en trois mois et demi, n'absorbe pas de quantité sensible d'oxygène, non plus que l'éther benzoïque. Au contact de l'air, elle devient acide à la longue.

II. *Tribenzoycine*,

1. La tribenzoycine s'obtient en chauffant la monobenzoycine à 250 degrés, pendant quatre heures, avec dix à quinze fois son poids d'acide benzoïque.

La matière extraite à la manière ordinaire, après l'évaporation de l'éther au bain-marie, se présente comme une substance résineuse presque solide. On la redissout dans l'éther, on la traite par le noir animal et on place la dissolution sous la machine pneumatique. On obtient ainsi des petits cristaux assemblés en houppes veloutées. On les redissout dans l'éther après compression, et l'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée dans un flacon fermé seulement par une feuille de papier. Il se forme par là de belles aiguilles blanches, plus volumineuses que les cristaux formés par toute autre combinaison glycérique. Ces aiguilles sont neutres, grasses au toucher, assez fusibles.

2. Soumises à l'analyse, elles donnent :

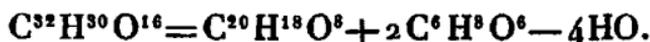
M. 0,252 CO<sup>2</sup>. 0,6645 HO. 0,123 C. 71,9 H. 5,4

La formule exige :

C..... 71,3            H..... 5,0

3. Traitées par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elles donnent naissance à de l'éther benzoïque.

## § 2. — SÉBINE.



1. L'acide sébacique (1) produit avec la glycérine, à 200 degrés, une combinaison. La sébine est un corps neutre, cristallisé. Elle ne se forme qu'en très-petite quantité.

(1) Cet acide m'a été obligeamment donné de la part de M. Bouis, qui l'extrait, comme on sait, en abondance, de l'huile de ricin.

2. L'analyse a fourni :

M. 0,207 CO<sup>2</sup>. 0,3995 HO. 0,179 C. 52,7 H. 9,6

La formule exige :

C.... 54,8 H.... 8,5

Ces nombres sont un peu divergents ; peut-être l'acide employé n'était-il pas absolument pur.

3. Soumise à l'action de la chaleur, la sébine fournit de l'acroléine.

4. Traitée par l'oxyde de plomb, elle se résout en acide sébacique et glycérine.

5. L'alcool mêlé d'acide chlorhydrique la décompose à froid en éther sébique et glycérine.

6. Une sébine s'obtient également, et en grande abondance, par l'action du gaz chlorhydrique à 100 degrés ; le corps ainsi obtenu est liquide et mêlé de chlorhydrine.

Fortement desséché à 120 degrés, et abandonné à lui-même pendant quelques jours, il finit par cristalliser partiellement. Refroidi à—40 degrés, il se solidifie en totalité.

### § 3. — CAMPHORINE.

L'acide camphorique forme à 200 degrés une combinaison neutre, visqueuse comme de la térébenthine épaisse, soluble dans l'éther, résoluble par l'oxyde de plomb en acide et glycérine. Elle ne se produit qu'en faible proportion.

### § 4. — ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE ET DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

1. Je n'ai pu réussir à unir l'acide formique monohydraté avec la glycérine, du moins en proportion suffisante pour l'étude. A 180 degrés, au bout d'une dizaine d'heures de contact, la combinaison est presque nulle. Vers 200 à 220 degrés, les tubes, malgré leur grande résistance, ont

deux fois fait explosion, peut-être à cause d'un dégagement gazeux dû à la décomposition des matières réagissantes.

2. L'acide oxalique, chauffé à 100 degrés avec la glycérine, donne lieu à des phénomènes assez curieux : un dégagement d'acide carbonique pur se produit avec lenteur et régularité. En quatre heures, j'ai obtenu un litre de ce gaz avec une dizaine de grammes d'acide oxalique. Au bout de vingt-sept heures, en présence d'un excès de glycérine, la décomposition semble complète, et la liqueur étendue d'eau ne précipite plus le chlorure de calcium. En présence d'un excès d'acide oxalique, la décomposition finit par s'arrêter, et l'acide non décomposé cristallise en grande partie par refroidissement ; il précipite toujours le chlorure de calcium.

Dans le premier cas, comme dans le second, la liqueur neutralisée ne paraît renfermer que des traces insensibles de combinaison neutre, soluble dans l'éther.

Le dégagement de l'acide carbonique est accompagné par la formation de l'acide formique, au moins dans le second cas. En effet, la liqueur exhale l'odeur de cet acide ; traitée par l'oxyde de plomb, elle fournit en grande quantité un sel de plomb presque insoluble à froid, mais cristallisable dans l'eau bouillante, double propriété qui permet de l'isoler et de le purifier. Ce sel, traité par l'acide sulfurique et l'alcool, développe l'odeur de l'éther formique ; traité par l'acide sulfurique à 100 degrés, il développe lentement un gaz qui brûle comme l'oxyde de carbone. Enfin, distillé avec de l'acide tartrique, il fournit un acide volatil, lequel réduit, après neutralisation, les sels d'argent et de mercure.

Ces diverses propriétés caractérisent l'acide formique.

Ainsi, la glycérine dédouble nettement l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique, sans former elle-même de combinaison neutre



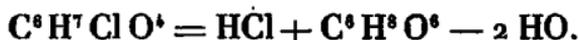
Cette curieuse réaction s'accorde avec la production fréquemment observée de l'acide formique aux dépens de l'acide oxalique; mais je ne crois pas que ce phénomène ait jamais présenté aussi nettement le caractère pur et simple d'un dédoublement.

## COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES MINÉRAUX.

### § 1. — CHLORHYDRINES.

L'acide chlorhydrique s'unit à la glycérine en deux proportions distinctes, et donne ainsi naissance à deux composés neutres, la monochlorhydrine et la dichlorhydrine. J'y joindrai l'étude d'un corps analogue, obtenu dans des circonstances particulières, l'épichlorhydrine; et celle des combinaisons formées entre la glycérine et les acides avec le concours du gaz chlorhydrique.

#### I. *Monochlorhydrine,*



1. La monochlorhydrine, ou plus simplement la chlorhydrine, s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique gazeux la glycérine, légèrement chauffée et maintenant la dissolution à 100 degrés, pendant trente-six heures. Sans cette précaution, on n'obtient que des traces de produit. La dissolution est alors saturée par le carbonate de soude et agitée avec de l'éther, puis celui-ci évaporé. Le résidu de cette opération, soumis à la distillation, fournit à 227 degrés (point fixe) la chlorhydrine. Elle doit être traitée encore une fois par la chaux et l'éther. Une chlorhydrine paraît se produire également, mais en très-petite quantité, en distillant lentement la glycérine dans un courant de gaz chlorhydrique.

C'est une huile neutre, d'une odeur fraîche et éthérée, d'un goût sucré, puis piquant, se mêlant à l'eau et à l'éther. Elle ne précipite pas le nitrate d'argent, au moins

immédiatement. Elle brûle avec une flamme blanche, bordée de vert, en mettant à nu de l'acide chlorhydrique.

2. L'analyse fournit :

M....	0,2155	CO <sup>2</sup> ....	0,260	HO...	0,132
M....	0,212	Ag Cl...	0,264		

d'où :

C....	32,9	H....	6,8	Cl....	30,8
-------	------	-------	-----	--------	------

La formule exige :

C....	32,6	H....	6,3	Cl....	32,1
-------	------	-------	-----	--------	------

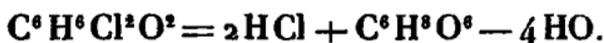
3. La densité de la chlorhydrine est égale à 1,31. Elle se mêle avec son volume d'eau. Avec 8 ou 10 volumes d'eau, elle forme une émulsion très-stable, même au bout d'un mois de repos.

Refroidie à — 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité. Son point d'ébullition est situé à 227 degrés (1).

4. L'oxyde de plomb la saponifie lentement et avec peine; il fournit des quantités de glycérine (sucrée) et d'acide chlorhydrique à peu près proportionnelles aux équivalents de ces deux corps. Cette résistance à l'oxyde de plomb rapproche la chlorhydrine de l'oléine et la distingue des combinaisons acétique, butyrique, etc., de la glycérine.

On sait que les éthers chlorhydriques présentent une résistance analogue à l'action des alcalis.

## II. *Dichlorhydrine,*



1. La dichlorhydrine s'obtient en dissolvant la glycérine dans douze à quinze fois son poids d'acide chlorhydrique fumant et maintenant à 100 degrés pendant quatre-vingt-une heures cette dissolution. Cela fait, on sature par le car-

(1) Toutes les températures indiquées dans ce Mémoire ont subi la correction relative à la partie du thermomètre qui ne plonge pas dans la vapeur.

bonate de potasse, on agite avec de l'éther et l'on évapore celui-ci d'abord au bain-marie, puis dans le vide. Le liquide ainsi obtenu est de la dichlorhydrine à peu près pure. Distillé, il commence à bouillir à 178 degrés, et cette température demeure fixe pendant presque toute la distillation.

La dichlorhydrine se forme également, mais en petite quantité, dans la préparation de la monochlorhydrine; elle se trouve alors dans les premiers produits distillés.

C'est une huile neutre, d'une odeur étherée très-prononcée; elle se mêle à l'éther, mais elle ne forme pas avec l'eau d'émulsion stable. Elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert en mettant à nu de l'acide chlorhydrique.

2. L'analyse a fourni :

I. M.	0,234 $\frac{1}{4}$	CO <sup>2</sup> .	0,2365	HO.	0,111	C.	27,5	H.	5,3
II. M.	0,2445	CO <sup>2</sup> .	0,248	HO.	0,102	C.	27,7	H.	4,6

M... 0,270

Ag Cl .. 0,584

d'où :

C.... 27,6

H.... 5,0

Cl. 53,7

La formule exige :

C.... 27,9

H.... 4,7

Cl. 54,6

3. La densité de la dichlorhydrine est égale à 1,37. Son point d'ébullition est situé à 178 degrés.

Refroidie à — 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité.

4. Traitée par la potasse, elle ne tarde pas, même à froid, à déposer des cristaux de chlorure de potassium. Après une réaction suffisamment prolongée à 100 degrés en vase clos, la liqueur ne contient plus de substance soluble dans l'éther; elle renferme des chlorures en abondance; évaporée après addition d'acide chlorhydrique, elle forme un résidu sirupeux, lequel, traité successivement par l'alcool absolu et par l'oxyde d'argent, donne de la glycérine.

III. *Sur l'épichlorhydrine.*

1. Ce corps se prépare par deux procédés différents :

1°. J'ai rempli de gaz chlorhydrique sec plusieurs ballons de trois litres ; dans chacun de ces ballons j'ai introduit 1 gramme environ de dichlorhydrine ; j'ai fermé à la lampe leur col, préalablement effilé, et je les ai maintenus à 100 degrés pendant soixante-douze heures. Cela fait, j'ai neutralisé l'acide par la potasse, et j'ai distillé. Avec les premières portions d'eau, se volatilise une huile limpide, plus pesante que l'eau, possédant une odeur étherée toute semblable à celle de l'éther chlorhydrique, mais plus persistante. Sa densité paraît comprise entre 1,2 et 1,3.

2°. Ayant dissous la dichlorhydrine dans quinze à vingt fois son poids d'acide chlorhydrique fumant et maintenu la dissolution à 100 degrés pendant quinze heures, j'ai neutralisé par la chaux et distillé. J'ai ainsi obtenu une huile toute semblable à la précédente par son odeur et ses propriétés. Ce liquide distillait entre 120 et 130 degrés.

2. L'épichlorhydrine préparée par le deuxième procédé a présenté la composition suivante :

I.	M.	0,322	CO <sup>2</sup> .	0,422	HO.	0,176	C.	35,8	H.	6,1
II.	M.	0,207	CO <sup>2</sup> .	0,279	HO.	0,117	C.	36,7	H.	6,3

M. . . . 0,207                      AgCl. . . . 0,325

d'où :

C. . . . 36,2      H. . . . 6,2      Cl. . . . 38,9

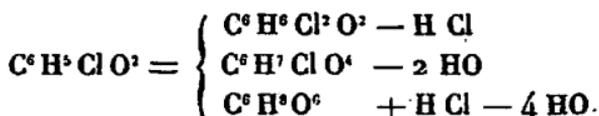
Par le premier procédé :

M. 0,242    CO<sup>2</sup>. 0,338    HO. 0,118.    C. 38,1    H. 5,4.

3. Traité par la potasse à 100 degrés, ce corps (préparé par le deuxième procédé) s'est décomposé. La liqueur alcaline renfermait beaucoup de chlorures : soumise à l'ébullition, elle n'a pas dégagé de vapeurs inflammables ; elle ne cédait rien à l'éther. Traitée successivement par l'acide

chlorhydrique, puis par l'alcool absolu, elle a fourni en quantité une matière sirupeuse, presque fixe, déliquescence, semblable ou identique à la glycérine.

4. Les analyses et les propriétés de l'épichlorhydrine ne conduisent pas avec certitude à une formule définie. Cependant j'indiquerai celle dont ces nombres s'écartent le moins ; c'est la suivante :



Elle exige :

C.... 38,9 H.... 5,4 Cl.... 38,3

Elle s'accorde d'ailleurs avec les résultats de l'action de la potasse, ainsi qu'avec le point d'ébullition si peu élevé de la matière (1).

#### IV. *Sur les combinaisons formées entre la glycérine et les acides avec le concours de l'acide chlorhydrique.*

Les combinaisons glycériques préparées par l'action auxiliaire de l'acide chlorhydrique s'obtiennent plus facilement et en plus grande quantité que par voie directe. Mais alors elles renferment toutes de la chlorhydrine intimement unie et pour ainsi dire alliée et inséparable. Des traces de corps analogues se produisent également par l'action à 100 degrés de l'acide chlorhydrique concentré sur les matières grasses neutres. Cette union intime de la chlorhydrine avec les autres corps gras neutres ne doit pas nous surprendre ; car des alliages de même nature, formés par divers principes immédiats, existent presque toujours dans les corps gras naturels.

(1) La soustraction de 2 équivalents d'eau abaisse souvent le point d'ébullition de 120 degrés environ (Cf. GUELIN, *Handb. der Chemie*, tome IV, page 53) (1848). Or, la chlorhydrine  $C^6 H^7 Cl O^4$  bout à 227 degrés, et l'épichlorhydrine vers 120 ou 130 degrés.

J'ai pensé que la chlorhydrine ainsi retenue pouvait se trouver à l'état non de simple mélange, mais de combinaison véritable. Cette conjecture, déjà appliquée aux corps gras naturels, notamment par MM. Pelouze et Boudet (voyez § PALMITINES, IV, note), m'a engagé à examiner de plus près les combinaisons obtenues par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique.

Voici à quels résultats m'a conduit l'étude de ces corps :

Ces corps se préparent en saturant d'acide chlorhydrique gazeux le mélange de glycérine et d'acide maintenu à 100 degrés pendant plusieurs heures. Après un repos de quelques jours ou même de quelques semaines, on sature par du carbonate de soude. La combinaison se sépare en couche huileuse. Elle est en général tout à fait insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide; formée par un acide volatil, elle possède une odeur éthérée très-prononcée.

1. La combinaison benzoïque est neutre et liquide; elle renferme :

I. M. 0,239 CO<sup>2</sup>. 0,491 HO. 0,111 C. 56,0 H. 5,2

II. M. 0,211 CO<sup>2</sup>. 0,440 HO. 0,106 C. 56,8 H. 5,6

M..... 0,2845 Ag Cl..... 0,1955

d'où :

C..... 56,4 H.... 5,4 Cl... 17,0

Refroidie à — 40 degrés, elle se solidifie, mais elle redevient liquide dès que la température s'élève.

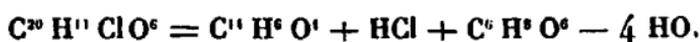
Traitée par la potasse, elle reproduit de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle forme de l'éther benzoïque et de la glycérine.

L'action prolongée de l'oxyde d'argent à 100 degrés n'en élimine pas la chlorhydrine.

Si on la chauffe pendant quatre heures à 240 degrés avec l'acide margarique, ce dernier paraît entrer dans la combinaison neutre.

Les nombres obtenus conduisent à la formule



Cette formule (*benzochlorhydrine*) exige :

C.... 56,1 H.... 5,1 Cl.... 16,6

2. La combinaison acétique est neutre et liquide et même assez fluide. Elle renferme :

M...	0,250	CO <sup>2</sup> ...	0,292	HO...	0,118
M...	0,283	Ag Cl..	0,459		

d'où :

C.... 31,9 H.... 5,2 Cl.... 40,0

Elle reste liquide à — 40 degrés, mais se solidifie à — 78 degrés en une masse transparente. Elle est presque insoluble dans l'eau; son odeur est très-prononcée et rappelle celle de l'éther acétique (1).

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se résout en glycérine et éther acétique. L'oxyde d'argent n'en élimine pas à 100 degrés la chlorhydrine.

Elle bout entre 180 et 210 degrés; par des distillations fractionnées on isole une substance volatile d'une façon régulière vers 180 degrés et qui paraît être de la dichlorhydrine, car elle renferme

M. 0,416 CO<sup>2</sup>. 0,4325 HO. 0,190 C. 28,4 H. 5,1

Le reste bout de 190 à 230 degrés sans présenter de point fixe.

(1) Malgré son odeur vive et son point d'ébullition peu élevé, cette acétine n'est pas sensiblement volatile à la température ordinaire, car une goutte de ce corps abandonnée dans un flacon ouvert pendant cinq mois n'a pas sensiblement diminué. Cette absence de volatilité contraste avec la facile sublimation du camphre et de la naphthaline, qui présentent à peu près le même point d'ébullition.

Cette combinaison est donc un mélange; mais elle n'est pas formée simplement par un mélange d'acétines pures et de chlorhydrines pures; son odeur propre et les limites entre lesquelles elle distille entièrement, s'opposent à ce qu'on puisse y admettre la présence d'une acétine pure à l'état libre.

D'après ces faits, ces analyses et l'analogie de ce corps avec la combinaison benzoïque, on pourrait le représenter par un mélange de dichlorhydrine :

C . . . . 27,9      H . . . . 4,7      Cl . . . . 54,6

et d'un composé spécial, l'*acétochlorhydrine* ( $C^{10}H^9ClO^6$ ) :

C . . . . 39,4      H . . . . 5,9      Cl . . . . 23,3

Cette hypothèse représente assez fidèlement les analyses.

3. La combinaison butyrique est neutre, assez fluide, douée d'une odeur éthérée très-prononcée. Elle renferme :

M . . . 0,222       $CO^2$  . . . 0,363      HO . . . 0,136

M . . . . 0,1575      Ag Cl . . . 0,1775

d'où :

C . . . . 44,6      H . . . . 6,8      Cl . . . . 27,9

Elle ne forme pas d'émulsion avec l'eau. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se résout en glycérine et éther butyrique.

Elle bout entièrement entre 220 et 260 degrés sans présenter de point fixe.

L'odeur prononcée de ce corps et sa volatilité paraissent en exclure la présence d'une butyrine pure à l'état de simple mélange.

L'analyse et les propriétés peuvent se représenter au moyen d'un mélange de deux corps hypothétiques, la *butyrochlorhydrine* ( $C^{14}H^{18}ClO^6$ ) :

C . . . . 46,6      H . . . . 7,2      Cl . . . . 10,7

et la *butyrodichlorhydrine* ( $C^{14} H^{12} Cl^2 O^4$ ) :

C.... 42,2      H.... 6,0      Cl... 35,7

4. La combinaison valérique est neutre, liquide à — 40 degrés, solide à — 78 degrés, douée d'une odeur éthérée, résoluble par l'alcool et l'acide chlorhydrique en glycérine et éther valérique.

Elle renferme, après une dessiccation prolongée à 120 degrés :

I. M. 0,215    CO<sup>2</sup>. 0,3685    HO. 0,142    C. 46,8    H. 7,4

II. M. 0,2635    CO<sup>2</sup>. 0,458    HO. 0,1555    C. 47,4    H. 6,6

M..... 0,2025      AgCl... 0,235

d'où :

C..... 47,1      H..... 7,0      Cl.... 28,7

Ces nombres se rapprochent d'une *valérodichlorhydrine*,  $C^{16} H^{14} Cl^2 O^4$  (C=45,1; H=6,6; Cl=33,3) mélangée avec une petite quantité d'un autre corps.

5. La combinaison stéarique est cristallisée. Après plusieurs dissolutions dans l'éther, elle fond à 28 degrés et renferme :

M.... 0,268    CO<sup>2</sup>... 0,639    HO... 0,286

M.... 0,1665      AgCl.... 0,075

d'où :

C.... 65,0      H.... 11,9      Cl.... 11,1

Ces nombres se rapprochent d'une *stéarochlorhydrine*,  $C^{18} H^{11} Cl O^6$ , (C=64,6; H=10,5; Cl=9,1) impure.

6. Des combinaisons de même genre paraissent se produire quand on fait intervenir les acides sulfurique, phosphorique, tartrique, pour provoquer la combinaison de la glycérine avec les acides butyrique et oléique. Les composés obtenus renferment le plus souvent, à l'état neutre, une portion de l'acide auxiliaire, comme la saponification le démontre.

C'est également dans cette classe de corps que paraissent devoir se ranger la combinaison entre l'acide sulfurique et l'oléine signalée par M. Fremy (1) et l'acide oléophosphorique, l'une des matières grasses du cerveau, matière qu'il a montrée être résoluble en acide oléique, acide phosphorique et glycérine (2).

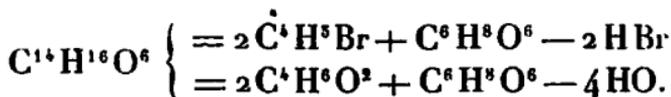
7. Tous ces faits semblent indiquer l'existence de combinaisons spéciales dans lesquelles plusieurs acides différents concourent à saturer un seul équivalent de glycérine, de la même manière que plusieurs équivalents d'un même acide.

### *Combinaison de la glycérine avec l'alcool.*

D'après les expériences de M. Williamson (3), l'alcool peut s'unir à l'esprit-de-bois et à l'huile de pommes de terre, de la même manière qu'il s'unit aux acides; il donne ainsi naissance à une série particulière de combinaisons étherées.

J'ai réussi à obtenir une combinaison analogue entre la glycérine et l'alcool.

#### § 1. — DIÉTHYLENE.



1. La diéthylene se prépare en chauffant à 100 degrés pendant quatre-vingts heures de la glycérine, de l'éther bromhydrique et de la potasse en excès. Dans le tube se trouvent, après la réaction, deux couches liquides. La couche inférieure renferme de la glycérine et du bromure de potassium en partie cristallisé; la couche supérieure est un mélange d'éther bromhydrique non décomposé et de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV, page 113.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome II, page 463.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome XL, page 99.

diéthylène. Si l'on distille cette couche, l'éther bromhydrique se sépare à 40 degrés et la température s'élève presque aussitôt à 191 degrés, point auquel elle se fixe.

On obtient ainsi une huile limpide et incolore, assez mobile, douée d'une odeur étherée légère avec une nuance poivrée.

2. L'analyse a donné :

Produit préparé en présence d'un grand excès d'éther bromhydrique,

M. 0,2125 CO<sup>2</sup>. 0,433 HO. 0,206 C. 55,6 H. 10,8

Autre préparation en présence d'un excès de glycérine,

M. 0,198 CO<sup>2</sup>. 0,406 HO. 0,192 C. 55,9 H. 10,7

Produit préparé en présence d'un excès de glycérine,

M. 0,261  $\frac{2}{7}$  CO<sup>2</sup> 0,541 HO. 0,254 C. 56,4 H. 10,8

La formule exige :

C. . . . . 56,7      H. . . . 10,8

3. La densité de la diéthylène est égale à 0,92. Elle bout à 191 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, sa fluidité n'est pas modifiée. Elle est peu ou point soluble dans l'eau.

4. Chauffée avec de la chaux pure dans un tube fermé par un bout avec la précaution de faire retomber le liquide sur la chaux incandescente, elle dégage une forte odeur d'acroléine. La chaux, après cette opération, ne renferme pas de brome.

5. Distillée avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 8 parties d'acide butyrique, la diéthylène produit de l'éther butyrique.

#### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Après avoir exposé les faits relatifs à l'histoire individuelle des combinaisons glycériques artificielles, je crois

devoir résumer ici les conditions dans lesquelles elles se forment ; ainsi que leurs réactions et leurs propriétés générales. J'y joindrai quelques détails sur la constitution des séries dans lesquelles leurs formules m'ont paru se classer.

§ 1. — *Sur la formation des combinaisons glycériques artificielles.*

1. Tous ces corps s'obtiennent par l'union directe de leurs deux principes immédiats : acide et glycérine. Cette union s'accomplit sous l'influence d'un contact prolongé en vases clos, avec le concours d'une température plus ou moins élevée. Les éléments de l'eau se séparent simultanément.

Un grand nombre se produisent déjà à la température ordinaire, mais en très-petite quantité.

À 200 degrés, en présence d'un excès de glycérine, on obtient généralement les corps de la première série : monostéarine, monobenzoycine.

Ceux de la troisième série : tristéarine, trioléine, série identique avec les corps gras naturels ; se préparent en faisant réagir sur ceux de la première ou mieux de la deuxième, un grand excès d'acide à la température de 240 ou 260 degrés.

Quant aux corps de la deuxième série : distéarine, dioléine, diacétine ; certains résultent de l'action exercée à 200 degrés par l'acide en excès sur la glycérine ; d'autres se produisent, soit à 100 degrés dans des conditions d'action incomplète, soit à 275 degrés dans des conditions de décomposition ; j'en ai également préparé quelques-uns en faisant réagir à 200 degrés la glycérine sur des corps gras naturels appartenant à la troisième série.

2. Les corps gras se produisent également en faisant réagir à 100 degrés un acide auxiliaire, sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, tartrique, sur le mélange de glycérine et d'acide gras. C'est le procédé appliqué par MM. Pe-

louze et Gélis à la préparation de la butyrine. Il exige d'ordinaire le contact prolongé des matières à une température de 100 degrés. Les corps qu'il fournit renferment presque toujours, en proportion souvent considérable, l'acide auxiliaire. Cet acide s'y trouve à l'état neutre, et sa présence n'est accusée que par la saponification.

3. Dans certains cas, on obtient les composés glycériques par voie de double échange entre les éthers et la glycérine. Ainsi, une oléine et une benzoïcine peuvent se produire par l'action directe de la glycérine sur les éthers oléique et benzoïque. Cette réaction est provoquée par la présence d'un excès de glycérine; elle est facilitée par l'intervention de l'acide chlorhydrique; mais elle ne va jamais qu'à combiner une petite quantité de glycérine à l'acide contenu dans l'éther.

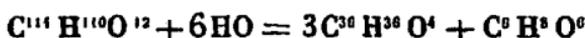
4. Quel que soit le procédé employé pour unir la glycérine à un acide, la combinaison n'est jamais complète. Toujours et simultanément, une grande partie de l'acide (ou de l'éther), et, dans le cas des deux premières séries, une partie de la glycérine demeurent sans s'unir.

Ce fait résulte des conditions dans lesquelles les corps gras neutres se dédoublent, spécialement de l'action décomposante de l'eau, produit nécessaire de la réaction.

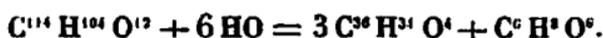
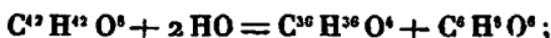
## § 2. — *Sur la décomposition des combinaisons glycériques artificielles.*

Tous ces composés, produits par voie de synthèse, se dédoublent, dans les circonstances les plus variées, en acide et glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. Ce dédoublement s'opère surtout avec facilité quand il s'agit des composés formés par les acides gras volatils; les composés formés par les acides gras fixes résistent bien davantage; mais aucun n'offre une stabilité comparable aux oléines et à la monochlorhydrine. Ces faits s'accordent avec les observations relatives aux corps gras naturels.

1. Traités par les alcalis, potasse, baryte, oxyde de plomb, tous les composés glycériques reproduisent lentement à 100 degrés l'acide primitif et la glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. C'est là précisément le phénomène de la saponification étudié et défini avec tant de rigueur par M. Chevreul, relativement aux corps gras naturels (1). Exemple : Tristéarine ou stéarine naturelle :



2. Traités par l'acide chlorhydrique concentré à 100 degrés, les composés glycériques se dédoublent en acides gras et glycérine. J'ai vérifié que cette réaction se produit également avec les corps gras naturels (2). Exemple : Monostéarine, oléine naturelle :



Ce dédoublement est semblable à celui qu'éprouvent les graisses des animaux traitées par l'acide sulfurique concentré, d'après les expériences de M. Braconnot (3) et celles de M. Chevreul (4). Seulement, d'après les expériences du dernier savant et surtout celles de M. Fremy (5), l'acide sulfurique se combine partiellement à l'acide gras et le modifie, ce que ne fait pas l'acide chlorhydrique.

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 320.

(2) Une trace de combinaison chlorhydrique neutre se produit simultanément.

(3) *Annales de Chimie*, tome XCIII, pages 252, 265, 273. Sans connaître le rôle de la glycérine, M. Braconnot assimile complètement l'action de l'acide sulfurique sur le suif à celle des alcalis, et insiste sur l'importance possible dans l'industrie de cette réaction instantanée. Il emploie au même usage l'acide nitrique dont l'action n'est pas entièrement de même nature. Il indique même, jusqu'à un certain point, la décomposition par l'acide chlorhydrique, page 261.

(4) *Recherches sur les corps gras*, page 457. Voir aussi une Note du 4<sup>e</sup> Mémoire sur les corps gras (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XCIV, pages 243, 244).

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV, page 113.

On sait que ce dédoublement, désigné sous le nom de *saponification sulfurique*, a été utilisé dans l'industrie.

Une réaction semblable se produit quelquefois par la substitution de l'acide acétique à l'acide chlorhydrique.

3. L'eau produit à 220 degrés en vases clos le même dédoublement (dibutyryne, oléine naturelle). A 100 degrés même, la divalérine commence à se décomposer.

Ce phénomène a été utilisé dans des conditions un peu différentes. Dans l'industrie, en effet (1), on a préparé les acides gras en faisant réagir sur les graisses de la vapeur d'eau surchauffée à une température beaucoup plus élevée que les précédentes.

4. Il y a plus: si l'on abandonne les composés glycériques artificiels, neutres et liquides, au contact de l'air et de l'humidité atmosphérique, ces corps, ceux surtout que forment les acides volatils, s'acidifient notablement au bout de quelques semaines. Ce phénomène n'est accompagné, dans le cas des butyrines et de la monobenzoycine, d'aucune absorption sensible d'oxygène. Dans ce cas, et sans doute dans les autres, il résulte d'une action lente exercée par l'humidité atmosphérique; l'équilibre des éléments de la combinaison se modifie lentement à la température ordinaire, sous la même influence qui le détruit si rapidement à 220 degrés.

Une décomposition de même genre se produit aux dépens des éthers, comme on le sait depuis longtemps (2).

C'est sans doute à la même cause qu'il faut attribuer la présence de la glycérine dans l'huile de palmes, et le dédoublement spontané de cette huile (3), ainsi que le ran-

(1) Sur la saponification par la vapeur d'eau, Pelouze et Fremy; *Traité de Chimie*, tome III, page 629. Cf. SCHARLING, *Jahresb. von J. Liebig für 1850*, page 406.

(2) Cf. BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome VI (1849); éthers acétique, oxalique, nitrique, etc.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 665, Pe-

ciment du suif (1), du beurre (2) et des huiles. Dans ce dernier cas, le phénomène, accéléré souvent par la présence de diverses matières (3), se complique de l'oxydation de l'acide oléique.

5. D'après les expériences de M. Bernard (4), le suc pancréatique détermine avec une efficacité toute spéciale l'acidification des corps gras neutres. Les combinaisons glycériques artificielles jouissent de la même propriété. J'ai fait quelques vérifications détaillées sur le dédoublement de l'axonge et de la monobutyryne sous l'influence du suc pancréatique. La salive n'agit pas sensiblement dans les mêmes conditions.

6. Traités à 100 degrés par l'alcool et l'acide chlorhydrique, les corps gras, soit naturels, soit artificiels, donnent lieu à un double échange, et produisent de la glycérine et un éther de l'acide précédemment uni à la glycérine.

Cette réaction peut encore avoir lieu, mais non dans

louze et Boudet. Cette présence de la glycérine dans l'huile récente et une observation analogue de M. Guibourt peuvent expliquer la manière dont Fourcroy envisageait la glycérine.

(1) M. Braconnot écrit d'après ses expériences sur le suif (*Annales de Chimie*, tome XCIII, pages 273, 276) : « La graisse éprouve par le laps de temps à peu près la même altération que lui font éprouver les acides et les alcalis. » De là une partie des idées de Fourcroy sur l'adipocire.

Cf. CHEVREUL, Action de l'air sur l'axonge, *Recherches sur les corps gras*, page 453.

(2) BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, tome II, page 425 (2<sup>e</sup> édition).

(3) Sur la fermentation des corps gras, voyez FOURCROY, *Système des connaissances chimiques*, tome IX, page 181; BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, tome I, page 300; DUMAS, *Traité de Chimie*, tome VI, page 373; LIENIG, *Traité de Chimie organique*, traduction française, tome II, page 254, etc.

Sur le dédoublement spontané de la graisse humaine, HEINTZ, *Jahresb. von J. Liebig für 1851*, p. 449. Action de l'albumine cérébrale sur l'oléine, FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. II, p. 463.

Voyez aussi les recherches de M. Chevreul sur le gras de cadavre, *Recherches sur les corps gras*, page 303.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 249, 283.

tous les cas, en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide acétique; elle se produit même quelquefois par la seule action de l'alcool. La butyrine est un exemple de ce dernier phénomène :



Cette réaction a été signalée par Rochleder (1), dans le cas seulement où l'acide chlorhydrique intervient, comme fournissant un moyen d'extraire la glycérine de l'huile de ricin; elle est tout à fait générale dans les corps gras neutres, soit naturels, soit artificiels, et montre l'équivalence de l'alcool et de la glycérine vis-à-vis des acides.

On remarquera les deux rôles opposés remplis par l'acide chlorhydrique : dissous dans l'eau ou l'alcool et employé en masse prépondérante, il provoque complètement ou à peu près la résolution des corps gras neutres en glycérine et acide gras ou éther de cet acide; gazeux ou liquide et agissant sur un mélange de glycérine et d'acide gras ou d'éther de cet acide, il détermine la combinaison partielle de la glycérine et de l'acide gras. Ces phénomènes opposés sont dus, d'une part, à l'action de contact exercée par l'acide chlorhydrique, de l'autre, aux masses relatives de la glycérine, de l'eau et de l'alcool.

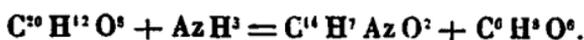
7. L'action de l'ammoniaque vient encore confirmer l'analogie admise entre les corps gras et les éthers. On sait que M. Boullay (2) a obtenu la margaramide par l'action de l'ammoniaque sur l'huile d'olives; récemment, M. Bouis a préparé d'une manière analogue la ricinolamide (3). De même la valérine fournit de la valéramide, la butyrine de la butyramide, la benzoycine de la benzamide. Exemple :

(1) *Annalen der Pharmacie*, tome LIX, page 260.

(2) *Journal de Pharmacie*, nouvelle série, tome V, page 329.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXIII, page 141.

Benzoycine :



8. Soumises à l'action de la chaleur, sous la pression atmosphérique, les combinaisons glycériques se décomposent pour la plupart avec formation d'acroléine dès que la température dépasse 300 à 320 degrés environ (1). Plusieurs distillent sans altération au-dessous de ce point.

Dans le vide barométrique, la stéarine, la margarine, la palmitine et l'oléine artificielles peuvent bouillir et distiller sans fournir d'acroléine et sans s'acidifier. Ce fait a déjà été signalé par M. Chevreul pour les combinaisons naturelles. Il a d'autant moins lieu de surprendre, que l'oléine naturelle distille partiellement sans altération sous la pression atmosphérique, comme je l'ai montré.

### § 3. — *Sur les propriétés physiques des combinaisons glycériques artificielles.*

1. Les propriétés physiques de ces corps présentent certains caractères généraux qu'il n'est peut-être pas sans intérêt de signaler ici. En effet, les combinaisons glycériques, de même que les éthers, ont une physionomie commune : de la chlorhydrine à l'acétine, à la butyrine et surtout à l'oléine, à la stéarine, elles se rapprochent de plus en plus des corps gras naturels par leur fixité croissante, leur solubilité décroissante dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther, leur fluidité spéciale, leur aspect, la nature des taches qu'elles font sur le papier, leurs diverses propriétés organoleptiques.

2. Leur densité peut être calculée, à un vingtième près de la densité réelle, pour la considération des volumes atomiques,

$$V = v + v' - v'',$$

(1) Cf. BOSSY et LE GAND, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, p. 7, 12, 14.

V volume atomique de la combinaison ,  
 v de l'acide ,  
 v' de la glycérine ,  
 v'' de l'eau éliminée.

Il suit de là qu'elle est en général plus grande que celle de l'acide qui les forme, et par suite, le plus souvent, que celle de l'eau. Les acides gras fixes sont les seuls, à raison de leur légèreté spécifique et de leur poids atomique très-élevé, ce sont, dis-je, les seuls qui puissent donner naissance à des combinaisons plus légères que l'eau.

3. Le point de fusion des corps gras neutres est toujours moins élevé que celui des acides dont ils dérivent, propriété déjà remarquée en ce qui concerne les composés naturels (1).

4. Le point d'ébullition des corps gras neutres peut être prévu, en général, et d'une manière approchée, à 20 ou 30 degrés près, par quelques considérations assez simples: il paraît situé, dans la première série, à 200 degrés environ au-dessus du point d'ébullition des éthers vinyques correspondants; car on distille presque entièrement:

(a)	{	La glycérine entre.....	270° et 280°	} Diff. 190° à 200°
		Et l'alcool bout à.....	78°	
(b)	{	La monochlorhydrine bout à..	227°	} Diff. 215°
		Et l'éther éthychlorhydrique à.	12°	

Dans la seconde série, il semble se déduire de la première par une considération analogue.

Un corps de la deuxième série est à son correspondant dans la première, ce qu'un éther composé est à son alcool.

(1) J'ai observé que la glycérine refroidie à - 40 degrés devient presque solide et semblable à une gomme.

Exemples :

(a)	{	La dichlorhydrine bout à.....	178°	} Diff. 49°
		La monochlorhydrine à.....	227°	
		L'éther éthychlorhydrique bout à.	12°	} Diff. 66°
		Son alcool à.....	78°	
(b)	{	La diacétine bout à.....	280°	} Diff. — 5°
		Le point d'ébullition calculé de la monacétine serait vers.....	275°	
		L'éther éthylacétique bout à.....	74°	} Diff. + 4°
		Son alcool à.....	78°	
(c)	{	La diéthylène bout à.....	191°	} Diff. 89°
		La glycérine vers.....	280°	
		L'éther ordinaire bout à. 36°	} Diff. 42° × 2 = 84°	
		L'alcool à.....		78°

(d) La dibutyryne bout vers 320 degrés.

Le calcul indique 350 degrés.

(e) Le degré de volatilité de l'épichlorhydrine, de l'acétochlorhydrine, et de la butyrochlorhydrine, s'accorde également avec les hypothèses que j'ai faites sur leurs formules, d'après les analyses seules.

(f) Ce double fait, d'une part : que les combinaisons glycériques se décomposent à l'air au-dessus de 300 à 320 degrés (comme la glycérine) ;

De l'autre : qu'il n'y a d'autres combinaisons volatiles sans décomposition que les chlorhydrines, les acétines et les butyrynes (ces dernières sont à la limite), s'accorde également avec les considérations qui précèdent.

Au surplus, ces considérations ne doivent être regardées que comme une double hypothèse représentant approximativement le petit nombre des points d'ébullition observés.

#### § 4. — *Sur la constitution des combinaisons glycériques.*

1. Les combinaisons que j'ai étudiées sont neutres ; traitées par la potasse, elles se changent en sels neutres avec

production équivalente d'un corps identique pour toutes, la glycérine. C'est ce corps même qui a produit, en s'unissant directement à l'acide, la combinaison primitive, et il demeure susceptible de la régénérer de la même manière. Quand la glycérine s'unit à un acide, de l'eau s'élimine, et les propriétés de l'acide deviennent latentes; quand elle s'en sépare, de l'eau se fixe sur les éléments de la combinaison, et les propriétés de l'acide reparaissent.

Ces mêmes phénomènes de décomposition se manifestent dans les circonstances les plus variées, souvent sous les influences les plus légères.

Ces conditions, ces phénomènes, ces produits sont précisément les mêmes qui accompagnent la décomposition des corps gras naturels, comme l'ont montré, il y a quarante ans, les travaux de M. Chevreul.

2. Ces faits établissent, comme il l'a remarqué (1), un rapprochement entre les corps gras neutres et les éthers. Ces derniers, en effet, jouissent précisément des mêmes propriétés, formés, d'une part, par l'union directe ou médiate de l'alcool avec un acide avec séparation des éléments de l'eau, ces corps sont neutres et les propriétés de l'acide qu'ils renferment sont masquées; d'autre part, ils reproduisent par les procédés les plus variés, l'acide et l'alcool en fixant les éléments de l'eau. L'action équivalente des alcalis, l'action des acides, celle de l'eau, soit rapidement à 220 degrés, soit lentement à la température ordinaire, résolvent de la même manière et avec les mêmes phénomènes, les corps gras neutres en acide et glycérine, et les éthers en acide et alcool.

L'action de l'ammoniaque change de même en amides ces deux classes de corps.

---

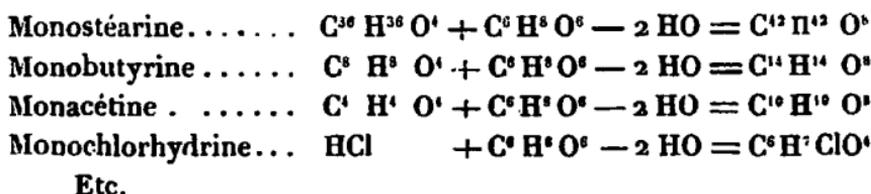
(1) *Recherches sur les corps gras*, page 395. Cf. DUMAS, *Traité de Chimie*, tome VI, page 577; BERZELIUS, i. VI, p. 304, 306, 426. (1849). Cf. BERZELIUS, tome V, page 330 (1831), traduct. française.

Bien plus : des réactions directes et réciproques établissent l'équivalence de la glycérine et de l'alcool vis-à-vis des acides ; on peut à volonté, soit décomposer certains éthers par la glycérine et produire un composé glycérique, soit décomposer un corps gras neutre par l'alcool et former un éther.

Ces faits concourent à montrer, indépendamment de toute hypothèse, l'analogie de constitution qui règne entre les éthers et les corps gras neutres, tant naturels qu'artificiels.

3. Toutefois, si la glycérine se rapproche de l'alcool par la nature des combinaisons auxquelles les acides donnent naissance, la formule de ces mêmes composés, l'existence de plusieurs composés neutres entre la glycérine et un même acide établissent entre la glycérine et l'alcool une différence profonde. En effet, tandis que l'alcool ne forme qu'une seule série de combinaisons neutres avec les acides, la glycérine produit trois séries distinctes :

L'une de ces séries est analogue aux éthers, même par ses formules ; comme eux, elle est formée par l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de glycérine avec perte de 2 équivalents d'eau :



Une autre série est formée par l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine avec élimination soit de 2, soit de 4 équivalents d'eau (1) :

(1) Il est possible que la quantité d'eau éliminée soit toujours la même. La pureté des corps formés par élimination de 2 équivalents d'eau ne saurait

Distéarine. . . . .	$2 C^{36} H^{26} O^4 + C^6 H^8 O^6 - 2 HO = C^{78} H^{78} O^{12}$
Dibutyryne. . . . .	$2 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 2 HO = C^{22} H^{22} O^{12}$
Diacétine. . . . .	$2 C^4 H^4 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 4 HO = C^{14} H^{12} O^{16}$
Diéthylène. . . . .	$2 C^4 H^6 O^2 + C^6 H^8 O^6 - 4 HO = C^{14} H^{10} O^6$
Dichlorhydrine . . .	$2 HCl + C^6 H^8 O^6 - 4 HO = C^6 H^6 Cl^2 O^2$
Benzochlorhydrine.	$C^{14} H^6 O^4 + HCl + C^6 H^8 O^6 - 4 HO = C^{20} H^{11} Cl O^6$
Etc.	

Une troisième série paraît identique avec les corps gras naturels dont ses termes possèdent la composition et les propriétés : j'en ai préparé un grand nombre de termes. Elle est formée par l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine, avec élimination de 6 équivalents d'eau :

Tristéarine . . .	$3 C^{36} H^{36} O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO = C^{114} H^{110} O^{12}$
Trioléine. . . . .	$3 C^{36} H^{34} O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO = C^{114} H^{104} O^{12}$
Triacétine . . . .	$3 C^4 H^4 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO = C^{18} H^{14} O^{12}$
Tribenzoycine.	$3 C^{14} H^6 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO = C^{48} H^{20} O^{12}$

4. Si l'on fait agir la potasse sur ces divers corps, tous se dédoublent de la même manière en formant un sel et de la glycérine. Seulement, dans la saponification des corps de la première série,

KO remplace vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste  $C^6 H^7 O^5$ ;

Dans la saponification des corps de la deuxième série,

2 KO remplacent, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste  $C^6 H^6 O^4$  dans un cas,  $C^6 H^8 O^6$  dans l'autre ;

Dans la saponification des corps de la troisième série,

3 KO remplacent, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste  $C^6 H^5 O^3$ .

Dans ce dernier cas, on voit que l'oxygène de l'acide est à l'oxygène du reste, dans le même rapport que dans les

être garantie d'une manière absolue. Toutefois, leur existence repose, quant à présent, sur des analyses, sur des saponifications et sur un certain nombre d'autres propriétés.

sels neutres, relation qui me paraît caractériser les corps gras naturels.

5. Ces faits nous montrent que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisément la même relation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide azotique. En effet, tandis que l'acide azotique ne produit qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique donne naissance à trois séries distinctes de sels neutres, les phosphates ordinaires, les pyrophosphates et les métaphosphates. Ces trois séries de sels, décomposés par les acides énergiques en présence de l'eau, reproduisent un seul et même acide phosphorique.

De même, tandis que l'alcool ne produit qu'une seule série d'éthers neutres, la glycérine donne naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres. Ces trois séries, par leur décomposition totale en présence de l'eau, reproduisent un seul et même corps, la glycérine.

*Vu et approuvé,*

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

*Permis d'imprimer,*

Le 27 juin 1854,

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,

CAYX.

# PROPOSITIONS DE PHYSIQUE

DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

I. Densités des gaz et des vapeurs. — Relations qui existent entre ces densités et les équivalents des corps auxquels elles se rapportent.

II. Densités, pouvoir rotatoire des liquides et des solides.

III. Point d'ébullition des liquides.

*Vu et approuvé,*

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

*Permis d'imprimer,*

Le 27 juin 1854,

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE DE LA SEINE,

CAYX.