



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude de la relation entre les propriétés réfractives des corps gras et leur constitution chimique

C. Chéneveau

► **To cite this version:**

C. Chéneveau. Contribution à l'étude de la relation entre les propriétés réfractives des corps gras et leur constitution chimique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1917, 7 (1), pp.53-68. 10.1051/jphystap:01917007005300 . jpa-00241999

**HAL Id: jpa-00241999**

**<https://hal.science/jpa-00241999>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RELATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS RÉFRACTIVES  
DES CORPS GRAS ET LEUR CONSTITUTION CHIMIQUE ;

Par M. C. CHÉNEVEAU.

I. — Sur la relation entre l'indice de réfraction d'un corps gras  
et son indice d'iode.

a) *Considérations sur la représentation graphique des indices de réfraction des huiles en fonction des indices d'iode.* — L'idée du présent travail m'est venue en essayant de représenter graphiquement la variation de l'indice de réfraction de diverses huiles en fonction de leur indice d'iode. Il s'agit simplement des huiles les plus courantes, et les indices de réfraction moyens ont été extraits des *Mémoires* ou *Tables* d'Abbe, Chéneveau et Hébert, Féry, Grassot et Lebrasseur, Jean, Sidersky, Thærner, Tixier, Wollny, Zune, et d'autres auteurs cités pour la plupart dans le *Traité des Huiles, Graisses et Cires* de J. Lewkovitsch, aujourd'hui classique, d'où a été également tirée la valeur moyenne des indices d'iode, et auquel nous avons fait de nombreux emprunts.

A première vue, le graphique, dont chaque point représente une huile — les indices de réfraction étant portés en ordonnées et les indices d'iode en abscisses — se présente sous un aspect complexe d'où l'on ne peut déduire que cette conclusion assez approchée, analogue à celle qu'Hébert et moi-même avions mise en évidence dans une *Étude des constantes réfractométriques et industrielles des huiles et graisses des colonies françaises* (*Bull. de l'office Colonial*, juin-juillet 1916, p. 266) : l'indice de réfraction paraît croître avec l'indice d'iode.

Cependant, si l'on a soin de grouper les huiles de façon convenable, comme nous l'indiquerons en détail plus loin, on s'aperçoit qu'on peut dire : l'indice de réfraction  $N$  d'une huile varie proportionnellement à son indice d'iode  $I$ . La loi linéaire de variation est donc de la forme :

$$N - 1 = a + bI,$$

les coefficients  $a$  et  $b$  étant différents suivant que l'huile est siccativante ou demi-siccativante, ou simplement non-siccativante.

Avant de chercher à expliquer ce groupement assez curieux, j'ai

donc été amené à étudier la relation précédente pour décider si elle était empirique ou si elle était, au contraire, la conséquence de théories ou de faits bien établis.

b) *Assimilation du corps gras à une solution ; application de la loi des solutions.* — Chimiquement, les corps gras (huiles ou graisses) sont des glycérides ou éthers neutres glycériques d'acide gras ; plus particulièrement, certains glycérides — d'acides saturés — sont solides à la température ordinaire, tandis que les autres — d'acides non saturés — sont liquides à cette même température.

J'ai donc pensé qu'on peut considérer *physiquement* un corps gras comme la *solution* d'un ou plusieurs glycérides gras saturés dans un ou plusieurs glycérides gras non-saturés.

Pour prendre un exemple simple, imaginons qu'un corps gras soit composé de  $p$  0/0 en poids d'un glycéride non-saturé dans lequel est dissous  $(100 - p)$  0/0 d'un glycéride saturé.

Appelons  $n, n', N$  les indices de réfraction,  $d, d', D$ , les densités des glycérides saturé, non saturé et du corps gras, considéré, pour plus de simplicité, à une température où il sera liquide : si nous appliquons la *loi des solutions*, nous aurons immédiatement :

$$(1) \quad (100 - p) \frac{n - 1}{d} + p \frac{n' - 1}{d'} = 100 \frac{N - 1}{D},$$

en se tenant à l'expression plus simple, sinon plus exacte, fournie pour le pouvoir réfringent spécifique par la loi de Gladstone ( $\frac{n - 1}{d} = C^{te}$ ), au lieu d'employer la loi de Lorentz

$$\left[ \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = C^{te} \right].$$

Si, ce qui arrive en général pratiquement,  $\frac{n' - 1}{d'}$  est plus grand que  $\frac{n - 1}{d}$ , la formule précédente peut s'écrire :

$$100 \frac{n - 1}{d} + p \left( \frac{n' - 1}{d'} - \frac{n - 1}{d} \right) = 100 \frac{N - 1}{D}$$

ou :

$$(2) \quad N - 1 = \frac{n - 1}{d} D + \frac{pD}{100} \left( \frac{n' - 1}{d'} - \frac{n - 1}{d} \right).$$

c) *Transformation de la formule précédente en s'appuyant sur la définition de l'indice d'iode.* — Relation entre l'indice de réfraction et l'indice d'iode. — La constante industrielle la plus caractéristique d'un corps gras est son indice d'iode.

L'indice d'iode d'un corps gras indique le pourcentage de chlorure d'iode absorbé par ce corps gras, exprimé en iode; cet indice constitue en somme la mesure de la proportion d'acides non-saturés, ces acides, tant à l'état libre que combinés à la glycérine, ayant la propriété de fixer les halogènes en formant des produits d'addition. On peut donc encore dire que l'indice d'iode donne la teneur en glycérides non-saturés liquides et, d'après cette définition, cette teneur  $p$  0/0 sera proportionnelle à l'indice d'iode  $I$ .

Alors, si l'on peut poser :

$$p = kI$$

l'équation (2) précédente devient :

$$(3) \quad N - 1 = \frac{n - 1}{d} D + \frac{kDI}{100} \left( \frac{n' - 1}{d'} - \frac{n - 1}{d} \right),$$

c'est-à-dire pour un corps gras déterminé :

$$(4) \quad N - 1 = a + bI.$$

Ainsi, pour le corps gras lui-même, l'indice de réfraction est fonction linéaire de l'indice d'iode et ce résultat est la conséquence de l'assimilation du corps gras liquide à une solution, et de l'application simultanée de la loi des solutions, et de la définition de l'indice d'iode.

d) *Vérifications numériques des résultats précédents, faites sur les graisses.* — Pour vérifier les équations (3) ou (4) ou bien les équations (1) et (2) dont elles sont la conséquence, je me suis tout d'abord adressé à des graisses bien connues qu'on peut obtenir assez pures et dont la constitution est plus simple et mieux établie que celle des huiles. Ces graisses seront considérées à la température de 40°, c'est-à-dire à l'état liquide.

1° Il est bien entendu, tout d'abord, que lorsqu'il y aura plusieurs glycérides saturés dissous dans plusieurs glycérides non saturés, l'application de la loi des solutions pourra s'étendre, comme je l'ai

montré antérieurement <sup>(1)</sup>, et qu'il sera possible de connaître ainsi la valeur moyenne des pouvoirs réfringents spécifiques des glycérides solides dissous et des glycérides liquides agissant comme solvants, connaissant la composition du corps gras en chacun d'eux.

On aura :

$$\Sigma p \frac{n-1}{d} = P \frac{N-1}{D},$$

avec :

$$\Sigma p = P,$$

P, pouvant avoir, en particulier, la valeur commode  $P = 100$  ;

2° Mais il faut, pour cela, connaître la valeur des pouvoirs réfringents spécifiques des glycérides purs à l'état liquide ou à l'état dissous :

Voici quelques résultats tirés du *Traité* de *Lewkovitsch* :

Glycérides saturés	{	Palmitine (tri).....	$\theta = 80^{\circ} \text{ C.}$	$\frac{n_{(D)} - 1}{d} = 0,506$
		Stéarine (tri).....	$= 80^{\circ}$	$= 0,510$
		Myristine (tri).....	$= 60^{\circ}$	$= 0,500$
Glycéride non saturé	{	Oléine (tri).....	$\theta = 15^{\circ}$	$\frac{n'_{(D)} - 1}{d} = 0,516$ <sup>(2)</sup> .

3° Il y a d'autres glycérides non saturés entrant dans la constitution des huiles ou graisses ; tels sont les glycérides des acides linoléique, linoléique, etc., que nous appellerons linoléine, linoléine, etc. Comme la détermination directe des indices de réfraction de ces glycérides n'a pas encore été faite, pas plus d'ailleurs que celle des indices de réfraction des acides correspondants, on peut essayer d'obtenir les pouvoirs réfringents spécifiques inconnus par le calcul des réfractions moléculaires considérées comme la somme des réfractions des atomes constitutifs et des doubles liaisons éthyléniques.

On obtient, par exemple, les résultats suivants :

(Tri) Glycéride de l'acide	Formule chimique	Nombre de doubles liaisons	$R_m$ (raie C)	$\frac{n'_{(C)} - 1}{d}$
Oléique.....	$C^{57}H^{104}O^6$	3	446,0	0,505
Linoléique.....	$C^{57}H^{98}O^6$	6	445,4	0,507
Linoléique...	$C^{57}H^{92}O^6$	9	444,8	0,510

<sup>(1)</sup> *Les propriétés optiques des solutions*, 1 vol. in-8°, Gauthier-Villars, Paris, 1913 p. 19.

<sup>(2)</sup> Par suite d'une valeur trop faible de la densité de l'oléine, le nombre 0,528 que j'avais d'abord adopté (Voir *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLXV, p. 1060, 1917 et *Petit Bulletin de la Société de Physique*, 18 janvier 1918) est trop fort.

On peut admettre que la réfraction spécifique de liquides, tels que ceux que nous étudions ici, varie peu avec la température <sup>(1)</sup>; puisqu'on connaît la réfraction spécifique de l'oléine pour les raies C et D, il sera facile de déduire, par analogie, les pouvoirs réfringents spécifiques des autres glycérides liquides pour la raie D, à une température quelconque, des valeurs obtenues précédemment pour la raie C.

On aura alors les nombres ci-dessous indiqués :

$$\begin{aligned} \text{Linoléine} & \dots \dots \dots \frac{n'_{(D)} - 1}{d'} = 0,518 \\ \text{Linoléine} & \dots \dots \dots = 0,521. \end{aligned}$$

4° D'après des expériences que j'ai faites antérieurement sur la variation du pouvoir réfringent spécifique d'un corps organique dissous avec la température <sup>(2)</sup>, cette grandeur optique peut, par exemple, croître, dans le même sens que la température, d'environ 1 0/0 pour un écart de température de 35 à 40°. Les glycérides saturés, solides à la température ordinaire, rentrent dans le cas des corps dissous quand le corps gras est fluide.

On peut donc, finalement, dresser le tableau approximatif suivant des constantes optiques des glycérides gras qui pourra, sous cette forme, nous servir pour l'étude ultérieure des huiles.

Glycérides . . . . .	$\frac{n_{(D)} - 1}{d}$				
	$t = 15^\circ$	25°	40°	60°	80°
I. — Saturés (dissous).					
Myristine . . . . .	0,495	0,497	0,498	0,500	0,503
Palmitine . . . . .	0,498	0,500	0,504	0,503	0,506
Stéarine . . . . .	0,502	0,504	0,505	0,507	0,510
II. — Non saturés (solvants).					
Oléine . . . . .	←----- 0,516 -----→				
Linoléine . . . . .	←----- 0,518 -----→				
Linoléine . . . . .	←----- 0,521 -----→				

5° Essayons maintenant de vérifier la relation entre l'indice de réfraction d'une graisse fondue et son indice d'iode, ce qui vérifiera également la loi des solutions.

(1) Par exemple, pour l'acide oléique, le pouvoir réfringent spécifique varie de 0,5144 à 15° à 0,5139 à 60°.

(2) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXLV, p. 1332 : 1907.

Nous allons prendre deux exemples empruntés au traité de Lewkovitsch : le *saindoux* et le *suiif de bœuf*.

D'après la composition probable de ces graisses, nous formons un corps gras synthétique dont nous pouvons déterminer, par une loi de mélanges, l'indice d'iode en fonction de celui des constituants et calculer l'indice de réfraction à l'aide de la formule (3). Nous pourrions alors comparer le nombre obtenu avec celui déterminé directement sur la graisse fondue (1).

<i>Saindoux</i> (à 40° C)	$\frac{n_D - 1}{d}$ moyen												
Glycérides solides.....	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="padding-right: 5px;">{</td> <td style="padding-right: 5px;">stéarine.....</td> <td style="padding-right: 5px;">4</td> <td rowspan="3" style="padding: 0 10px;">}</td> <td rowspan="3" style="padding: 0 10px;">41 0/0</td> <td rowspan="3" style="padding: 0 10px;">0,500</td> </tr> <tr> <td></td> <td>myristine.....</td> <td>37</td> </tr> <tr> <td></td> <td>palmitine, etc...</td> <td></td> </tr> </table>	{	stéarine.....	4	}	41 0/0	0,500		myristine.....	37		palmitine, etc...	
{	stéarine.....	4	}	41 0/0				0,500					
	myristine.....	37											
	palmitine, etc...												
Glycérides liquides.....	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="padding-right: 5px;">{</td> <td style="padding-right: 5px;">oléine.....</td> <td style="padding-right: 5px;">49</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">}</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">59 0/0</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">0,516</td> </tr> <tr> <td></td> <td>linoléine.....</td> <td>10</td> </tr> </table>	{	oléine.....	49	}	59 0/0	0,516		linoléine.....	10			
{	oléine.....	49	}	59 0/0				0,516					
	linoléine.....	10											
D <sub>d</sub> <sup>0</sup> = 0,900;    I = 62 (nombre moyen 60); $k = \frac{p}{I} = \frac{59}{62} = 0,95$ .													

On a donc :

$$N_D - 1 = 0,500 \times 0,90 + \frac{0,95 \times 0,90}{100} (0,516 - 0,500) I$$

$$N_D - 1 = 0,4500 + 0,000137 I.$$

Pour I = 62, à 40°, on a alors :

N <sub>D</sub> - 1	{	calculé.....	0,4585	Différence — 0,0007.
		observé.....	0,4592	

<i>Suiif de bœuf</i> (à 40° C)	$\frac{n_D - 1}{d}$ moyen									
Glycérides solides...	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="padding-right: 5px;">{</td> <td style="padding-right: 5px;">stéarine.....</td> <td style="padding-right: 5px;">25,85</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">}</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">51,7 0/0</td> <td rowspan="2" style="padding: 0 10px;">0,503</td> </tr> <tr> <td></td> <td>palmitine.....</td> <td>25,85</td> </tr> </table>	{	stéarine.....	25,85	}	51,7 0/0	0,503		palmitine.....	25,85
{	stéarine.....	25,85	}	51,7 0/0				0,503		
	palmitine.....	25,85								
Glycéride liquide....	oléine.....	48,3 0/0	0,516							
D <sub>d</sub> <sup>0</sup> = 0,900;    I = 44 (nombre moyen 42); $k = \frac{p}{I} = \frac{48,3}{44} = 1,1$ .										

On a donc :

$$N_D - 1 = 0,503 \times 0,90 + \frac{1,1 \times 0,90}{100} (0,516 - 0,503) I$$

$$N_D - 1 = 0,4527 + 0,000129 I.$$

Pour I = 44, à 40°, on a alors :

N <sub>D</sub> - 1	{	calculé.....	0,4584	Différence — 0,0002
		observé.....	0,4586	

(1) On remarquera combien les coefficients, obtenus par cette vérification de la loi des solutions, sont voisins de ceux des droites, données plus loin, qui classent ces corps gras.

e) *Conclusions.* — L'identité des résultats obtenus précédemment avec les graisses, par le calcul ou par l'observation, nous autorise à dire :

1° Que l'indice de réfraction d'une graisse fondue est bien fonction linéaire de son indice d'iode ;

2° Qu'on peut déduire facilement la composition centésimale de la graisse en glycérides solides et liquides, si l'on a pu déterminer la nature de ces divers glycérides ;

3° Qu'on peut calculer l'indice de réfraction d'une graisse fondue, connaissant sa teneur en glycérides saturés et non saturés.

Ces conclusions n'ont pas la prétention d'être autrement qu'approchées. Pour qu'elles se généralisent et deviennent tout à fait sûres, il faudrait connaître exactement les réfractions spécifiques des glycérides non saturés et faire au besoin des solutions de glycérides se rapprochant de la formule de constitution de certaines graisses. Ces recherches expérimentales, si elles sont délicates, ne sont pas impossibles à réaliser.

En tout cas, le fait que, dans l'état actuel de la question, on arrive à de bons résultats, même avec certaines approximations, est non-seulement encourageant, mais incite à démontrer, expérimentalement et définitivement, dans des cas simples, la relation entre l'indice de réfraction d'un corps gras et sa constitution chimique — conséquemment son indice d'iode.

## II. — Sur une classification des huiles végétales les plus usuelles, basée sur la relation entre leurs propriétés réfractives et leur constitution chimique.

a) *Groupement des huiles usuelles.* — Nous nous sommes placés précédemment, pour vérifier la relation entre les propriétés réfractives des corps gras et leur constitution chimique, dans le cas plus simple des graisses.

Le problème apparaît plus complexe avec les huiles, parce que leur constitution est loin d'être bien établie et que, d'autre part, il y a toujours une petite quantité d'acides gras liquides libres dans une huile qui est fluide à toute température. Comme il est facile de l'établir, et comme on le verra plus loin, il y a encore néanmoins, pour une huile déterminée, une relation linéaire entre son indice de réfraction et son indice d'iode. Outre que cette relation, pour les huiles



comme pour les graisses, donne deux coefficients  $a$  et  $b$  qui caractérisent pratiquement le corps gras, elle peut, comme nous allons le montrer, mener à d'autres résultats intéressants.

Si, comme nous l'avons déjà indiqué, on trace un graphique en portant en abscisses les valeurs moyennes des indices d'iode et en ordonnées les valeurs moyennes des indices de réfraction, à une température déterminée, d'un certain nombre d'huiles courantes, on obtient un groupement d'apparence complexe qui peut immédiatement se simplifier en considérant, d'une part les huiles siccatives et demi-siccatives, et, d'autre part, les huiles non-siccatives. Si l'on fait cette séparation, on remarque que toutes les huiles de la première catégorie ne s'écartent pas beaucoup d'une ligne droite, toutes celles de la seconde catégorie d'une autre ligne droite plus inclinée sur l'axe des abscisses, lorsque la température est assez basse; mais, au fur et à mesure que la température s'accroît, les deux droites tendent à devenir identiques, ainsi que l'indique la *fig. 1* ou le tableau suivant :

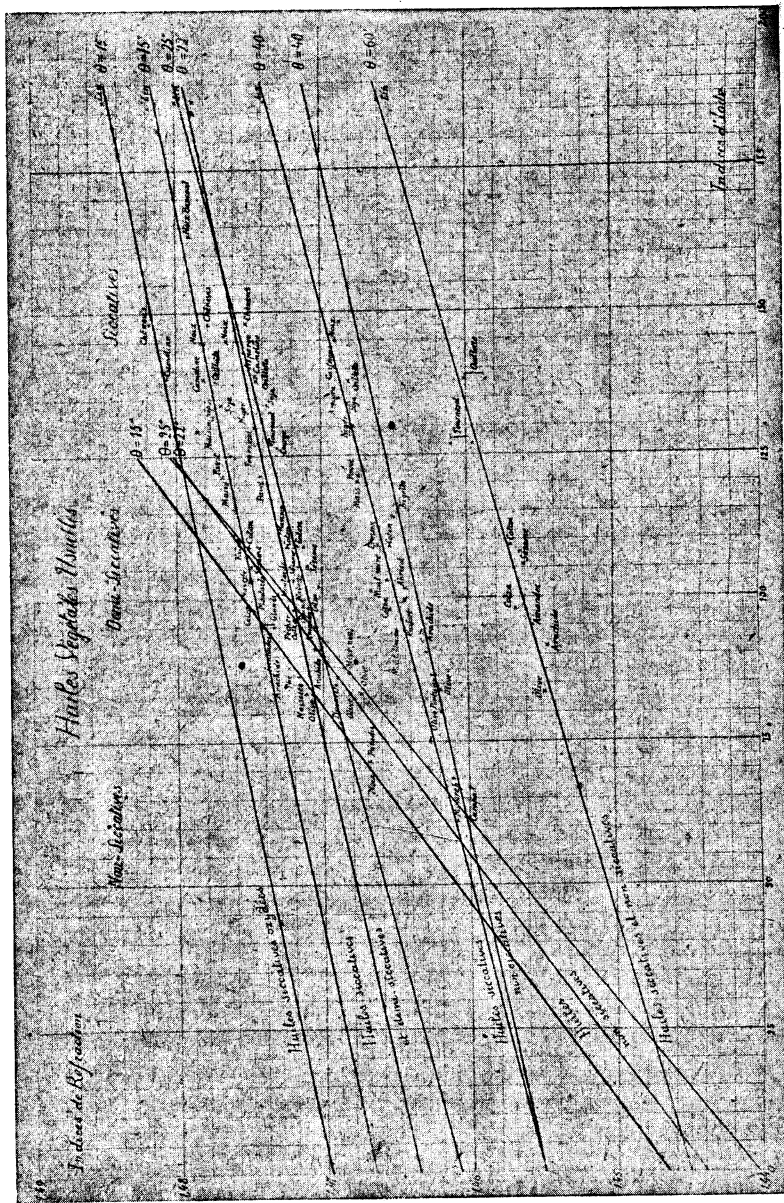
$\theta$	Huiles siccatives ou demi-siccatives	Huiles non siccatives
15°	$N - 1 = 0,4667 + 0,000079I$	$N - 1 = 0,4466 + 0,000289I$
22°	$= 0,4638$ 82	$= 0,4440$ 289
25°	$= 0,4609$ 104	$= 0,4404$ 320
40°	$= 0,4551$ 98	$= 0,4351$ 84
60°	$= 0,4450$ 113	$= 0,4450$ 113

Voici les diverses huiles qui obéissent d'une façon suffisante à ce groupement et qui vérifient la loi linéaire avec une approximation qui atteint, dans la majorité des cas, quelques unités du quatrième chiffre décimal de l'indice de réfraction, et, bien rarement, le troisième.

*Huiles siccatives et demi-siccatives* : raifort, moutarde blanche, cresson, colza, moutarde noire, navette, sésame, faines, coton, ravisson, maïs, pavot, courge, tournesol, niger, soja, amoora, raisin (pépins), asperge, œillette, cameline, carthame, noix, chènevis, lin.

*Huiles non siccatives* : noix de paradis, olive, noyaux d'olive, noisette, thé, arachide, amandes, raisin, pêcher, glands, coing, abricot, nigelle.

La pureté de l'huile influe beaucoup sur les indices de réfraction et d'iode, ce qui peut expliquer certains écarts. Certaines huiles s'oxydent aussi très facilement, telle l'huile de lin, mais dans ce cas



particulier l'influence de l'oxydation paraît se traduire par l'obtention d'une droite parallèle à la droite réelle et plus élevée qu'elle (voir *fig. 1*).

Ainsi, non seulement il peut y avoir pour chaque huile une relation linéaire entre l'indice de la réfraction et l'indice d'iode, mais pour un certain nombre d'huiles, cette relation est la même et ne dépend que de la température et de leur plus ou moins grande siccativité. Nous allons démontrer ces deux points en partant de l'assimilation d'une huile à une solution.

b) *Explication de l'influence de la température et des variations, qu'elle fait subir aux coefficients de la relation linéaire*  $N - 1 = a + bI$ . — La constitution chimique des huiles est une donnée encore bien incertaine, même lorsqu'elle paraît à peu près connue.

Imaginons cependant deux huiles synthétiques se rapprochant, l'une de l'*huile de lin*, l'autre de l'*huile d'olive* : en admettant la composition indiquée ci-dessous, qu'il y a pour la première 1, 5 0/0 d'acides gras libres évalués en acide oléique, pour la seconde 1 0/0 d'acides liquides libres, et en ramenant la valeur de l'ordonnée à l'origine à la même valeur que celle indiquée, pour chaque température, dans le tableau précédent, nous obtiendrons (1) :

	<i>Huile de lin.</i>		
Glycérides solides . . . . .	{	Palmitine . . . . . 5	} 10 0/0
		Myristine . . . . . 5	
Glycérides liquides . . . . .	{	Oléine . . . . . 20	} 90 0/0
		Linoléine . . . . . 30	
		Linoléine (et iso) . . . . . 40	

$$I = 180 \frac{p}{l} = k = 0,50$$

	$\theta =$	15°	25°	40°	60°
D . . . . .		0,933	0,927	0,917	0,901
$\frac{n-1}{d}$ . . . . .		0,497	0,499	0,500	0,502
$\frac{n'-1}{d'}$ . . . . .		←-----0,518-----→			

D'où :

à 15° . . . . .	N - 1 = 0,4667 + 0,000081I
25° . . . . .	= 0,4609            97
40° . . . . .	= 0,4551            101
60° . . . . .	= 0,4450            113

(1) L'influence optique des acides libres est éliminée auparavant, en admettant pour pouvoir réfringent spécifique de l'acide oléique à toutes températures 0,514. Cette correction est d'ailleurs extrêmement faible.

<i>Huile d'olive.</i>				
Glycéride solide.....	Palmitine.....			10 0,0
Glycérides liquides....	{	Oléine.....	83	90 0,0
		Linoléine.....	7	
$I = 88 \frac{p}{I} = k = 1,02$				
	$\theta = 15^\circ$	$25^\circ$	$40^\circ$	$60^\circ$
D.....	0,916	0,910	0,900	0,885
$\frac{n-1}{d}$ .....	0,498	0,500	0,501	0,503
$\frac{n'-1}{d'}$ .....	←-----0,516-----→			

D'où :

à $15^\circ$ .....	$N - 1 = 0,4466 + 0,000287I$	
$25^\circ$ .....	= 0,4404	313
$40^\circ$ .....	= 0,4551	89
$60^\circ$ .....	= 0,4450	117

En somme, on obtient ainsi l'indice de l'huile pure uniquement constituée par des glycérides. On voit l'étroite analogie des coefficients des relations linéaires calculés par la loi des solutions, avec ceux des droites expérimentales, ce qui peut être une indication que les huiles pures contiennent très peu d'acides gras libres.

On peut aussi conclure :

1° Que la relation  $N - 1 = a + bI$  s'applique à chaque huile en particulier ;

2° Que l'assimilation de l'huile à une solution explique bien également la variation des coefficients de la relation précédente avec la température ;

3° Que les lois et les variations des coefficients sont nettement différentes pour les huiles siccatives et non-siccatives et tout à fait du même ordre que celles données par l'expérience.

c) *Explication du groupement des huiles.* — Le groupement des huiles usuelles, d'après deux relations linéaires seulement, peut aussi se comprendre facilement d'après l'assimilation de l'huile à une solution et d'après un raisonnement analogue au précédent. Les droites qui vérifient dans chaque cas, la loi des solutions et mènent à l'indice de réfraction exact des huiles peuvent être remplacées par une droite unique d'ordonnée à l'origine convenablement choisie, ainsi qu'on va s'en rendre compte. Les tableaux suivants résument les calculs qu'on peut faire sur diverses huiles synthétiques se rapprochant des huiles véritables.

## CHÉNEVEAU

Huiles	0/0 acides libres	Glycérides		I	k	D	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n'-1}{d'}$	N-1
		solides	liquides						
				$\theta = 60^\circ$					
Siccatives	1,5	10	90	180	0,50	0,901	0,502	0,518	$= 0,4450 +$
et	1,5	7	93	147	0,63	0,894	0,503	0,518	0,0001131
demi-siccatives	1	27	73	109	0,67	0,893	0,503	0,516	116
Non	1	10	90	86	1,04	0,885	0,503	0,516	0,0001201
siccatives	1	10	90	88	1,02	0,885	0,503	0,516	117
				$\theta = 15^\circ$					$= 0,4667 +$
Siccatives						0,933	0,497	0,518	0,0000811
et						0,925	0,498	0,518	75
demi-siccatives						0,930	0,498	0,516	79
									$= 0,4666 +$
Non						0,917	0,498	0,516	0,0002871
siccatives						0,916	0,498	0,516	287

Valeurs moyennes trouvées pour le coefficient  $b$  en admettant l'identité des coefficients  $a$  de la formule  $N - 1 = a + bI$ .

Huiles	$\theta$	par le calcul	par l'expérience
Siccatives et demi-siccatives	15°	0,000078	0,000079
	60°	0,000115	0,000113
non siccatives	15°	0,000287	0,000289
	60°	0,000119	0,000113

La loi reliant l'indice de la réfraction à l'indice d'iode est donc sensiblement la même pour un certain nombre d'huiles qui se disposeront ainsi naturellement sur une même ligne droite, les coefficients de la droite changeant avec la siccativité.

d) *Extension possible à la classification des corps gras.* — Il y a nécessairement un certain nombre d'huiles qui ne participent pas à ce groupement; parmi les huiles usuelles, par exemple, on peut citer l'huile de ricin qui contient en grande quantité la ricinoléine dont la réfraction spécifique est d'environ 0,508 : son indice de réfraction est très grand (1,4770 à 25°) étant donné la petitesse de son indice d'iode (84,5).

On peut cependant faire d'autres groupements non seulement pour les huiles végétales, mais aussi pour les graisses végétales et même les huiles et graisses animales.

En voici quelques-uns :

*Huiles végétales à 25°.*

Huiles siccatives :

Raphanistre, blé, bois.....  $N - 1 = 0,4484 + 0,000231I$

Huiles non siccatives :

Sureau, noix de Californie .....  $N - 1 = 0,4340 + 0,000450I$

Ricin, café, froment.....  $N - 1 = 0,4370 + 0,000472I$

*Huiles animales à 25°.*

Jaunes d'œuf, requin, phoque, mentaden..  $N - 1 = 0,4662 + 0,000069I$

Suif, pieds de bœuf, pieds de mouton, pieds  
de cheval, lard, baleine, morue.....  $N - 1 = 0,4619 + 0,000064I$

*Huiles et Graisses végétales à 40°.*

Dans ces groupes, rentrent la plupart des huiles ou graisses des

colonies françaises :

Kokum, cacao, palme.....	$N - 1 = 0,4410 + 0,000088I$
Fulware, illipé, margosa.....	$N - 1 = 0,4430 + 0,000088I$
Pentabutyreacea, aouara (péricarpe), sorindea oleosa, suif végétal.....	$N - 1 = 0,4512 + 0,000088I$
Aouara (amandes), Dumoria Heckeli, Moabi, Capock, Symphonia lævis, Symphonia louveli, pignon d'Inde, Hevea Brasiliensis, muscade.....	$N - 1 = 0,4538 + 0,000092I$
Carapa microcarpa, karité, owala, pongam	$N - 1 = 0,4570 + 0,000091I$
Stillingia, croton.....	$N - 1 = 0,4602 + 0,000088I$

*Graisses animales à 40°.*

Cerf, suif de bœuf.....	$N - 1 = 0,4532 + 0,000118I$
Suif de mouton, saindoux, homme, cheval.	$N - 1 = 0,4515 + 0,000125I$
Beurre de vache, lapin.....	$N - 1 = 0,4490 + 0,000152I$
Lard, lièvre.....	$N - 1 = 0,4417 + 0,000163I$

L'intérêt de tels groupements ne réside pas seulement dans ce fait que des huiles d'un même groupe peuvent avoir des constitutions voisines, quant à la proportion de glycérides solides et liquides — sinon quant à la nature de ces glycérides, — mais plutôt dans un autre critérium de caractérisation pratique.

e) *Conclusion.* — On peut donc conclure des résultats précédents :

1° Que pour une huile, comme pour une graisse, l'indice de réfraction est fonction linéaire de l'indice d'iode, de sorte que cette relation est générale pour les corps gras fondus ou liquides : elle est bien la conséquence de l'assimilation du corps gras à une solution de glycérides saturés dans des glycérides non saturés. Elle explique le peu de variation de l'indice de réfraction des corps gras par le peu de différence qui existe entre les réfractions des divers glycérides ;

2° Pour les huiles les plus usuelles, cette liaison entre les indices de réfraction et d'iode peut permettre de les grouper en huiles siccatives ou demi-siccatives et en huiles non siccatives, les coefficients de la fonction linéaire  $N - 1 = a + bI$  variant avec chaque groupement ;

3° Les coefficients tendent à devenir identiques lorsque la température s'élève, ce qui est une conséquence immédiate de la loi des solutions et de la variation légère de la réfraction spécifique du corps dissous avec la température ;

4° D'autres groupements peuvent être faits qui ne sont pas nécessairement fonction de la constitution chimique détaillée des huiles groupées, mais qui peuvent dépendre au moins de leur teneur globale en glycérides solides et liquides.

Il est certain que les résultats pratiques les plus importants qui découlent de cette étude sont :

1° La caractérisation d'un corps gras par deux coefficients ;

2° La caractérisation d'une huile usuelle par son groupement avec d'autres, également courantes.

Nous allons donner un exemple de l'importance de ce dernier cas,

f) *Application à la recherche d'une falsification d'huile courante.*

— La méthode consisterait en ceci :

Soit une huile considérée comme pure et qui ne renfermerait en réalité que  $x$  0/0 d'huile pure et  $(100 - x)$  0/0 d'une autre huile ajoutée.

Appelons  $n$ ,  $n'$ ,  $N$ , les indices de réfraction de l'huile pure, de l'huile falsificatrice et du mélange vendu.

La loi des solutions, appliquée à ce cas qui est celui d'un mélange, nous donnera immédiatement les relations suivantes pour les indices de réfraction et les indices d'iode :

$$\begin{aligned} x(n - 1) + (100 - x)(n' - 1) &= 100(N - 1) \quad (1) \\ xi + (100 - x)i' &= 100I. \end{aligned}$$

On connaît  $n$  et  $i$  de l'huile pure. On peut déterminer expérimentalement  $N$  et  $I$ . Restent donc comme inconnues :

$$n' - 1 = y \quad \text{et} \quad i' = z.$$

Or, nous avons trouvé, pour les huiles courantes, la relation suivante entre l'indice de réfraction et l'indice d'iode :

$$n' - 1 = a + bi',$$

les coefficients  $a$  et  $b$  variant suivant que l'huile est ou n'est pas siccativité. Si donc on peut, par la détermination directe de la siccativité du mélange — ou de son indice d'iode — soupçonner à quelle classe appartient l'huile falsificatrice ou bien si une réaction parti-

---

(1) La densité n'intervient pas, parce que le fraudeur s'arrangera pour qu'elle soit la même pour l'huile falsifiée que pour l'huile pure, et, par conséquent, pour l'huile falsificatrice. Cette formule provient donc de la loi des solutions qui est ainsi simplifiée.



culière (coton, réaction d'Halphen; arachide, réaction de l'acide arachidique, etc.) peut déceler sa nature et sa classe probables, les trois équations suivantes :

$$\begin{aligned}x(n-1) + (100-x)y &= 100(N-1) \\xi + (100-x)z &= 100I \\y &= a + bz,\end{aligned}$$

( $a$  et  $b$  ayant les valeurs numériques convenables), permettent d'avoir immédiatement  $x$ , c'est-à-dire la quantité d'huile pure 0/0, donc la quantité  $(100-x)$  0/0 d'huile falsificatrice et les indices de réfraction  $y+1$  et d'iode  $z$  qui donnent le moyen d'affirmer la nature supposée de l'huile ajoutée à l'huile pure.

Cette méthode, sans être très sensible, pourrait, dans certains cas, présenter un réel intérêt.

Il est certain qu'il serait désirable, pour donner aux conclusions précédentes toute leur généralité et toute certitude, de reprendre les déterminations au moins sur un certain nombre d'huile types tout à fait pures. Le but du présent travail ne pouvait être de poser des principes définitifs dans une question aussi complexe, mais d'ébaucher une théorie physique de la constitution des huiles qui, convenablement développée et appuyée par des données numériques certaines, pourrait peut-être apporter au praticien une nouvelle méthode de recherche dans un domaine où il y a encore tant à défricher et où il est parfois si difficile de se guider par les seules considérations chimiques.