

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 2 (1911)
Heft: 2

Artikel: Contribution à l'analyse des huiles
Autor: Duperthuis, H. / Schaffer, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984309>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 23.12.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. — per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. — par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

BAND II

1911

HEFT 2

Contribution à l'analyse des huiles.

Par H. DUPERTHUIS.

(Travail exécuté au laboratoire du Service sanitaire fédéral. Chef: M. le prof. Schaffer.)

Détermination de la température critique de dissolution.

Deux méthodes différentes ont été employées jusqu'ici pour la détermination de la solubilité, l'une qui consiste à rechercher la quantité d'huile que l'on peut dissoudre dans un dissolvant approprié à une température donnée, et l'autre à déterminer la température à laquelle une certaine quantité du corps gras se dissout complètement dans une quantité donnée du dissolvant.

Parmi les auteurs qui ont adopté la première méthode nous pouvons citer: *Girard* qui propose de déterminer la quantité d'huile que l'on peut dissoudre dans de l'alcool en opérant à la température de 15°, et *Jean*¹⁾ qui recommande de déterminer la solubilité de l'acide acétique glacial de densité 1,0565 dans les huiles à la température de 50°. On trouvera le mode opératoire indiqué par ces deux auteurs dans l'ouvrage de *Villiers-Collin-Fayolle*.²⁾

La seconde méthode qui détermine la température à laquelle un mélange d'huile et de dissolvant devient homogène a fourni un plus grand nombre de travaux, parmi lesquels nous citerons tout d'abord ceux de *Crismér* qui propose de nommer cette température: température critique de dissolution par analogie avec la température critique de dissolution des gaz.

¹⁾ Corps gras industriels 1892.

²⁾ *A. Villiers, E. Collin et M. Fayolle*. Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires. Tome IV, intitulé Aliments lactés et aliments gras, 2^{me} édition, 1911.

Cet auteur propose de déterminer la TCD¹⁾ des corps gras additionnés d'alcool. Cette méthode qui donne de bons résultats dans l'analyse des beurres compte du reste parmi les méthodes employées en France ; mais elle est d'une application difficile dans l'analyse des huiles, car les TCD sont supérieures à la température d'ébullition de l'alcool, ce qui oblige d'opérer dans des tubes scellés.

Au lieu de l'alcool, *Valenta* propose comme dissolvant l'acide acétique glacial, mais les résultats obtenus par les divers auteurs qui ont utilisé cette méthode ne sont pas très concordants, comme le montre le tableau ci-dessous que nous empruntons à l'ouvrage de *Lewkowitsch*.²⁾

Désignation de l'huile	Valenta	Allen	Holton
Huile de coton	110°	90°	75°—85°
Huile de sésame	107°	87°	87°
Huile d'arachide	112°	87°	93°
Huile d'olive	111°	87°	93°
Huile de colza	insoluble	insoluble	82°—97°

Des essais ont été également faits par *Thomsen* et *Ballanlyne* avec des acides acétiques de concentration différente qui ont démontré que la TCD s'élève à mesure que la concentration diminue.

Détermination de la température critique de dissolution des huiles.

Nous avons recherché s'il ne serait peut-être pas avantageux de déterminer la TCD des huiles non dans un seul dissolvant comme cela avait été fait jusqu'ici, mais dans un mélange composé de deux dissolvants. Ce mélange devant être formé de deux liquides parfaitement miscibles dont l'un (A) constituerait un bon dissolvant pour les huiles, et l'autre (B) dans lequel les huiles seraient relativement peu solubles.

Comme dissolvants du type A nous avons successivement employé l'alcool iso-butylique, l'alcool amylique, l'acétone, le benzène et l'aniline. Quoique rentrant dans cette catégorie de bons dissolvants, nous avons laissé de côté les liquides comme l'éther par exemple, à cause de son point d'ébullition trop bas, et les liquides comme l'éther de pétrole dont il est difficile de se procurer des types bien déterminés.

Comme dissolvant du type B nous avons utilisé exclusivement de l'alcool éthylique qui se mélange en toutes proportions avec les dissolvants A que nous avons mentionnés et dans lequel les huiles sont relativement peu solubles (2% environ).

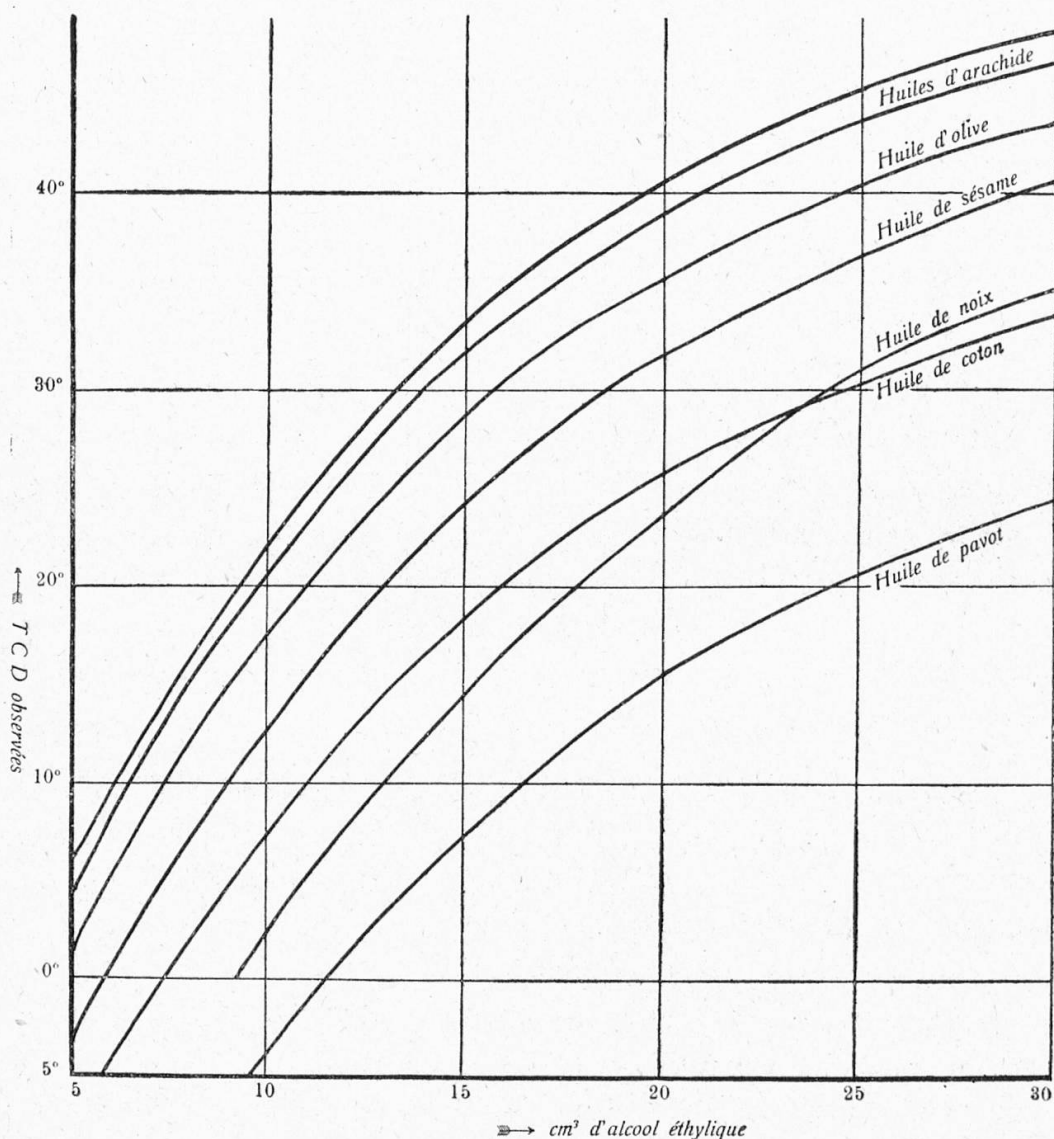
¹⁾ Dans la suite de notre travail nous indiquerons l'expression « température critique de dissolution » par les lettres T C D.

²⁾ *J. Lewkowitsch*. Huiles, graisses et cires. Tome I.

En premier lieu nous avons recherché quelle quantité d'alcool éthylique il fallait ajouter aux divers liquides du type A pour avoir un mélange qui nous donne avec une quantité d'huile déterminée une T C D facile à obtenir ; nous avons également recherché, si la proportion d'alcool éthylique contenu dans le mélange produisait des différences plus marquées entre les T C D des différentes huiles.

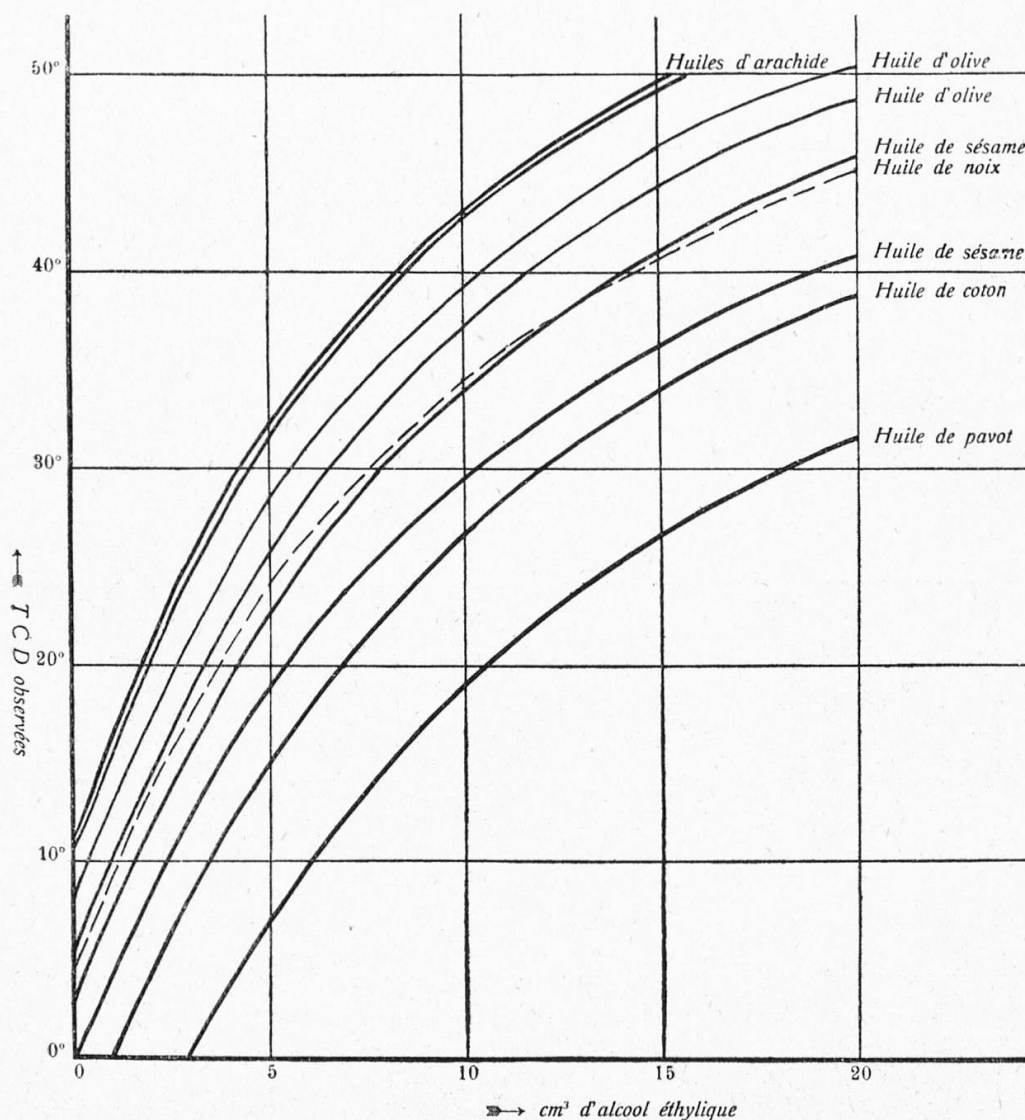
Pour procéder à ces recherches, nous avons ajouté à 10 g d'huile, 10 cm³ de l'un des dissolvants A, puis, par fraction de 1 cm³, de l'alcool éthylique, en notant après chaque addition la T C D du mélange.

Voici à titre d'exemple les courbes obtenues pour diverses huiles en portant sur un graphique les T C D en ordonnées et les cm³ d'alcool éthylique ajoutés en abscisses. Comme dissolvant du type A nous avons pris de l'alcool iso-butylique.



Pour certains dissolvants, comme l'alcool amylique par exemple, il est nécessaire d'ajouter 5 cm³ d'alcool éthylique au mélange formé de 10 g d'huile et 10 cm³ d'alcool amylique, avant de déterminer la première T C D,

car le dissolvant pur donne avec les huiles un produit sirupeux qui s'épaissit à 0°. Après cette première addition de 5 cm³, on continue comme dans le cas précédent en ajoutant l'alcool éthylique par fraction de 1 cm³ en notant chaque fois la T C D ; les courbes que l'on obtient conservent la même allure comme le montre le graphique ci-dessous.



En examinant ces graphiques on voit que, quelque soit la quantité d'alcool éthylique ajoutée, les différences entre les T C D des divers huiles à l'exception de l'huile de noix restent constantes et que la T C D s'élève à mesure que la quantité d'alcool éthylique contenue dans le liquide augmente. Il sera donc possible de préparer des mélanges formés d'une liqueur du type A et d'une liqueur du type B qui donneront avec les huiles des T C D faciles à déterminer. Après une série d'essais analogues à ceux que nous avons mentionnés, nous avons préparé trois mélanges différents dont voici les compositions :

Mélange n° 1 ou liqueur I.

250 cm³ benzène (d = 0,8262) + 500 cm³ d'alcool éthylique (d = 0,7977).

Mélange n° 2 ou liqueur II.

250 cm³ acétone ($d = 0,7992$) + 500 cm³ d'alcool éthylique.

Mélange n° 3 ou liqueur III.

100 cm³ aniline ($d = 1,0228$) + 400 cm³ d'alcool éthylique.

Au moyen de ces trois liqueurs nous avons procédé à une série de déterminations de T C D.

Mode opératoire. On prend une éprouvette de 3 cm de diamètre et de 15 cm de hauteur dans laquelle on pèse 10 g d'huile au centigramme près, puis on introduit 10 cm³ de l'une des liqueurs ci-dessus en réservant pour chacune d'elles une pipette spéciale, ensuite on bouche l'éprouvette au moyen d'un bouchon percé de deux trous, dont l'un laisse passer un petit agitateur de verre et dont l'autre sert à fixer un petit thermomètre gradué en $\frac{1}{5}$ de degré dont le réservoir est complètement immergé dans le liquide. On plonge le tout dans de l'eau chauffée à 50° et on agite ; au moment où le liquide trouble s'éclaircit on retire l'éprouvette et on continue d'agiter, on note alors la température à laquelle le mélange se trouble de nouveau : c'est la T C D. Comme il est difficile, surtout avec les liqueurs 1 et 2, de noter exactement la température à laquelle le trouble apparaît, nous avons fait usage du dispositif suivant :

On trace sur une forte feuille de papier blanc une série de traits à l'encre noire distants les uns des autres de 5 mm et on suspend cette feuille de papier par un moyen quelconque de façon à la faire tenir verticale. Au moment où l'on sort l'éprouvette de l'eau chaude, on la place devant cette feuille de papier à une distance de 1 à 2 cm et on agite. On prend alors comme T C D la température que marque le thermomètre au moment où le liquide s'est troublé suffisamment pour que l'on ne puisse plus distinguer à travers les traits marqués sur le papier.

Nous avons réunis dans le tableau suivant, les T C D d'une série d'huiles prises dans les 3 mélanges dont nous avons indiqué la composition ; on y trouvera également le degré d'acidité des huiles, obtenu en dissolvant 10 g d'huile dans 30 cm³ d'un mélange alcool-éther parfaitement neutre et en titrant avec de la soude caustique dixième normale, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Conformément au Manuel suisse pour l'analyse des denrées alimentaires, le degré d'acidité exprime le nombre de cm³ de soude caustique normale qui sont nécessaires pour neutraliser exactement 100 g d'huile. (Voir tableau I, page 70.)

En examinant ce tableau on peut faire les observations suivantes :

- 1° La T C D s'abaisse à mesure que le degré d'acidité d'une huile augmente.
- 2° Les différences entre les T C D obtenues pour les diverses espèces d'huiles sont les mêmes, quelque soit la liqueur employée.

Tableau I.

Désignation des huiles	Degré d'acidité	T C D avec les liqueurs			Différences entre	
		I	II	III	I et II Δ_1	II et III Δ_2
Huile d'olive n° 3 . .	6,40	37,6	43,0	41,2	- 5,4	+ 1,8
Huile d'olive n° 5 . .	7,00	36,4	42,2	40,6	- 5,8	+ 1,6
Huile d'olive n° 2 . .	7,10	34,3	40,2	38,6	- 5,7	+ 1,6
Huile d'olive n° 4 . .	9,70	34,0	39,6	38,2	- 5,6	+ 1,4
Huile d'olive n° 6 . .	9,80	34,6	40,4	38,8	- 5,8	+ 1,6
Huile d'olive n° 1 . .	12,30	31,8	37,1	35,7	- 5,3	+ 1,4
Huile d'olive verte n° 7	52,15	T C D au-dessous de - 6°			-	-
Huile d'arachide n° 3 .	2,25	39,8	45,0	43,4	- 5,2	+ 1,6
Huile d'arachide n° 1 .	3,07	39,7	45,6	43,3	- 5,9	+ 2,3
Huile d'arachide n° 2 .	4,50	38,8	44,0	42,6	- 5,2	+ 1,4
Huile de sésame n° 2 .	9,70	30,8	33,9	33,4	- 3,1	+ 0,5
Huile de sésame n° 1 .	15,15	27,4	30,4	30,0	- 3,0	+ 0,4
Huile de pavot n° 1 . .	10,50	6,5	8,9	12,1	- 2,4	+ 3,2
Huile de noix n° 2 . .	5,6	33,5	32,3	33,1	+ 1,2	- 0,8
Huile de noix n° 3 . .	7,00	32,3	31,9	32,6	+ 0,4	- 0,7
Huile de noix n° 4 . .	9,40	31,3	31,1	32,0	+ 0,2	- 0,9
Huile de noix n° 1 . .	10,15	28,1	28,6	29,6	+ 0,5	- 1,0
Huile de colza	8,9	36,8	43,6	42,3	- 6,8	+ 1,3
Huile de coton	0,90	23,5	25,9	26,2	+ 2,4	+ 0,3

Il semble donc superflu de faire ces déterminations successivement dans chacune des trois liqueurs ; cependant, l'examen des deux dernières colonnes où nous donnons les valeurs de Δ_1 et de Δ_2 , c'est-à-dire les différences entre les T C D déterminées avec les liqueurs I et II, et les différences entre les T C D déterminées avec les liqueurs II et III, montre que les valeurs de Δ_1 et Δ_2 ne sont plus influencées par le degré d'acidité ; en outre, non seulement elles sont comprises entre des limites très étroites pour chaque espèce d'huile, mais elles changent de signe suivant la nature de l'huile ; par exemple les valeurs de Δ_1 et de Δ_2 sont différentes et de signe contraires pour les huiles d'olive et les huiles de noix.

Ces valeurs sont malheureusement trop voisines pour les diverses espèces d'huiles et ne peuvent guère présenter d'utilité pour déterminer les proportions de diverses huiles dans un mélange, elles peuvent toutefois servir pour contrôler la pureté d'un produit.

Dans l'analyse courante on pourra se contenter de déterminer la T C D avec une seule liqueur et on choisira de préférence le mélange aniline-

alcool, car c'est celui dans lequel l'apparition du trouble est le mieux marqué et le plus facile à observer.

On peut se demander en examinant le tableau I, si en éliminant la glycérine et les acides gras libres, il ne ne serait pas possible de resserrer les limites entre lesquelles oscillent les T C D des différentes huiles. Les résultats obtenus ne correspondent pas au surcroît de travail que demande cette opération, ainsi que le montre le tableau suivant ; en outre, il est presque impossible d'obtenir des huiles parfaitement neutres.¹⁾

Désignation des huiles	Huiles non neutralisées		Huiles neutralisées	
	Degré d'acidité	T C D avec la liqueur III	Degré d'acidité	T C D avec la liqueur III
Huile d'olive n° 3 . . .	6,40	41,2 °	0,40	43,0
Huile d'olive n° 5 . . .	7,00	40,6 °	0,48	43,0
Huile d'olive n° 2 . . .	7,10	38,6 °	0,50	41,4
Huile d'olive n° 4 . . .	9,70	38,2 °	0,26	42,2
Huile d'olive n° 6 . . .	9,80	38,8 °	0,32	43,0
Huile d'arachide n° 2 .	4,50	42,6 °	0,40	45,2

On voit en effet qu'après avoir éliminé la glycérine et les acides gras, les T C D pour diverses huiles d'olives augmentent légèrement, mais que ces valeurs ne sont pas constantes et oscillent entre des limites qui sont à peu près les mêmes que pour les huiles non neutralisées.

Ce tableau montre également qu'il n'existe pas de rapport simple entre le degré d'acidité et la T C D, autrement dit que la T C D ne s'abaisse pas régulièrement à mesure que l'acidité d'une huile augmente.

Résumé.

Des diverses recherches que nous avons faites, il résulte que l'emploi des T C D peut fournir une donnée d'une certaine valeur dans l'analyse des huiles. Pour s'en rendre compte il suffit de consulter le tableau suivant (page 72) où nous avons rassemblé les diverses constantes physiques et chimiques que l'on détermine dans l'analyse courante, ainsi que les T C D déterminées avec la liqueur 3 (4 parties aniline + 1 partie alcool).

La méthode que nous proposons a l'avantage d'être rapide, la détermination de la T C D exige un quart d'heure au maximum. Pour certaines analyses de mélange elle peut fournir des indications utiles ; il suffit de se rappeler que la T C D d'un mélange est à peu près la moyenne arithmétique des T C D des divers composants.

¹⁾ On trouvera dans l'ouvrage de *Benedikt-Ulzer* intitulé « Analyse der Fette und Wachsarten » les diverses méthodes proposées pour l'élimination des acides gras libres et de la glycérine dans les huiles.

Désignation des huiles	Densités à 15 °	Indice de réfraction à 40 °	Indice d'iode d'après Hübl	Degré d'acidité	T C D avec III
Huile d'olive n° 3 .	0,9169	54,20	84,79	6,40	41,2 °
Huile d'olive n° 5 .	—	53,80	81,95	7,0	40,6 °
Huile d'olive n° 2 .	0,9175	54,10	82,64	7,10	38,6 °
Huile d'olive n° 4 .	—	54,10	83,26	9,70	38,2 °
Huile d'olive n° 6 .	—	53,70	81,52	9,80	38,8 °
Huile d'olive n° 1 .	0,9179	54,10	84,96	12,30	35,7 °
Huile d'olive n° 7 .	—	61,40	84,40	52,15	—
Huile d'arachide n° 3	0,9178	55,30	87,45	2,25	43,4 °
Huile d'arachide n° 1	0,9181	55,30	87,50	3,07	43,3 °
Huile d'arachide n° 2	0,9174	54,60	85,67	4,50	42,6 °
Huile de sésame n° 2	0,9236	62,0	111,50	9,70	33,4 °
Huile de sésame n° 1	0,9238	60,5	111,95	15,15	30,0 °
Huile de pavot n° 1 .	0,9362	67,0	124,5	10,50	12,1 °
Huile de noix n° 2 .	0,9273	66,0	149,4	5,6	33,10 °
Huile de noix n° 3 .	0,9272	66,0	148,3	7,0	32,60 °
Huile de noix n° 4 .	0,9264	64,8	145,0	9,40	32,0 °
Huile de noix n° 1 .	0,9265	64,0	137,6	10,15	29,6 °
Huile de colza n° 1 .	0,9012	57,9	91,0	8,0	42,3 °
Huile de coton n° 1 .	0,9275	60,9	108,8	0,70	26,2 °

Détermination de l'indice d'iode.

Dans le dernier ouvrage de *König*¹⁾, la méthode pour la détermination de l'indice d'iode a subi la modification suivante : Au lieu de conserver séparément les deux solutions d'iode et de bichlorure de mercure comme cela est indiqué dans le Manuel suisse des denrées alimentaires, on prépare un mélange de ces deux solutions que l'on n'emploie qu'après 48 heures. Au dire de l'auteur, ce mélange se conserve très longtemps et présente comme avantage de permettre de titrer l'excès d'iode après deux heures pour les graisses et les huiles non siccatives. Les autres solutions nécessaires sont préparées comme d'habitude. Le mode opératoire indiqué dans l'ouvrage de *König* différant légèrement de celui qui se trouve dans notre Manuel suisse, nous croyons utile de le donner ici.

Exécution de la méthode. On pèse très exactement la matière grasse dont on veut déterminer l'indice d'iode et l'on prend approximativement les quantités suivantes :

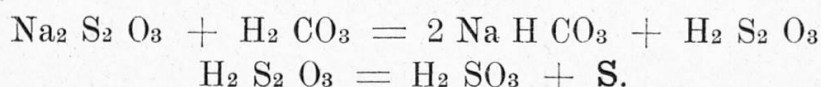
¹⁾ *J. König.* Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Tome III, 1^{re} partie (1910), intitulée : Allgemeine Untersuchungsverfahren.

- 0,6 à 0,7 g pour la graisse de porc.
 0,8 à 1,0 g pour les autres graisses solides.
 0,3 à 0,4 g pour les huiles non siccatives.
 0,15 à 0,18 g pour les huiles siccatives.

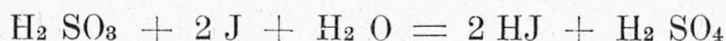
Après avoir introduit la matière grasse dans un flacon de 500 cm³ bouché à l'émeri, on ajoute 15 cm³ de chloroforme puis, une fois le corps gras dissout, 30 cm³ du mélange des solutions d'iode et de bichlorure de mercure et on laisse deux heures dans l'obscurité. Notons en passant que si après les deux heures le liquide est presque décoloré, le résultat n'est pas très exact. On ajoute ensuite 15 cm³ de la solution de iodure de potassium à 10%, 100 cm³ d'eau distillée et on titre comme d'habitude au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude en employant l'amidon comme indicateur. Pour les huiles siccatives on laisse le mélange 18 heures dans l'obscurité au lieu de 2 heures ; dans ce cas, il est nécessaire de faire deux essais à blanc : un que l'on titre après sa préparation et l'autre après les 18 heures ; pour le calcul on prend la valeur moyenne fournie par ces deux essais.

Au cours de nos recherches sur les T C D, nous avons eu l'occasion de déterminer une série d'indices d'iode par la méthode décrite dans le Manuel suisse pour l'analyse des denrées alimentaires ; il nous a paru intéressant de répéter cette même opération pour les huiles déjà étudiées, en utilisant la méthode donnée dans l'ouvrage cité de *König*, pour nous rendre compte si la modification proposée présentait un réel avantage et si les résultats obtenus par les deux méthodes étaient identiques.

Nous avons également étudié la variation du titre de la solution d'hyposulfite de soude. D'après *Treadwell*¹⁾ il peut se passer au sein de cette solution les réactions suivantes, dues à l'acide carbonique qui se trouve dans l'eau employée :



L'acide sulfureux formé demande d'avantage de iode que l'hyposulfite ainsi que le montre la réaction suivante :



On remarque en effet dans une solution fraîchement préparée une légère opalescence due au soufre en suspension, mais au bout d'un jour ou deux le S se dépose au fond du flacon et la solution devient parfaitement limpide. Nous avons préparé chaque fois deux litres de cette solution dont nous avons déterminé le titre tous les jours au début, puis à des inter-

¹⁾ *Treadwell*. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Tome II : Quantitative Analyse, 1905, pag. 472.

valles de plusieurs jours et nous n'avons jamais remarqué de changement dans le titre que dans les deux jours qui suivaient la préparation. La détermination du titre, chaque fois que l'on veut employer la solution d'hypo-sulfite, semble donc être une opération superflue que l'on peut se contenter de faire tous les mois par exemple.

Nos essais ont porté surtout sur la détermination de l'indice d'iode des huiles non-siccatives et pour nous rendre compte s'il était nécessaire de laisser les solutions deux heures dans l'obscurité, nous avons fait quelques déterminations après 1 $\frac{1}{2}$ heures et 2 heures ; on trouvera dans le tableau suivant les résultats obtenus.

Désignation des huiles	Quantité de substance	Titration après 1 $\frac{1}{2}$ h.	Moyenne	Δ	Moyenne	Titration après 2 heures	Quantité de substance	Désignation des huiles
Huile d'arachides .	0,3288	86,71	86,65	0,23	86,88	86,67	0,3078	Huile d'arachides
	0,3196	86,54				87,09	0,3166	
Huile de coton . .	0,3168	108,4	108,2	0,25	108,45	108,5	0,3310	Huile de coton
	0,3867	108,0				108,4	0,3642	
Huile de sésame I	0,3169	111,9	111,75	0,15	111,9	111,9	0,3198	Huile de sésame I
	0,3366	111,6				111,9	0,3324	
Huile de sésame II	0,3246	110,9	110,45	0,35	110,8	110,8	0,3295	Huile de sésame II
	0,3501	110,0				110,8	0,3459	

On voit d'après ce tableau qu'avec des quantités de substance comprises entre 0,3 g et 0,32 g, il est indifférent de titrer l'excès d'iode après 1 $\frac{1}{2}$ heures ou après 2 heures. Il est cependant préférable de laisser les essais de côté pendant 2 heures, car les résultats sont plus concordants et dépendent moins de la quantité d'huile employée. Il est du reste facile de prendre approximativement 0,3 g de substance ; il suffit pour cela d'introduire dans un petit bécher une certaine quantité d'huile et une baguette de verre et de peser, puis on laisse tomber dans le flacon de 500 cm³ un certain nombre de gouttes d'huile et on pese à nouveau le bécher et son contenu ; avec un peu d'habitude on détermine facilement le nombre de gouttes qu'il faut laisser tomber pour avoir environ 0,3 g.

Dans le tableau suivant on trouvera l'indice d'iode d'un certain nombre d'huiles non siccatives déterminés par la méthode indiquée dans le Manuel suisse des denrées alimentaires ; nous avons fait deux déterminations pour chaque huile et les moyennes serviront pour la comparaison avec les résultats obtenus par la nouvelle méthode.

Désignation des huiles	Quantité de substance	Indice d'iode	Moyenne
Huile d'olive extrafine	0,3476	82,32	82,47
	0,3879	82,61	
Huile d'olive superfine	0,4682	84,91	84,96
	0,4762	85,05	
Huile d'arachide n° 1	0,3530	87,59	87,59
	0,3350	87,59	
Huile d'arachide n° 2	0,4933	85,40	85,45
	0,4646	85,50	
Huile de coton	—	—	108,8
	0,4093	108,8	
Huile de sésame n° 1	0,3440	112,0	111,95
	0,3277	111,9	
Huile de sésame n° 2	0,3075	111,50	111,50
	0,3497	111,50	

Voici maintenant pour les mêmes huiles, les résultats obtenus par la méthode de *Hübl* modifiée :

Désignation des huiles	Quantité de substance	Indice d'iode	Moyenne
Huile d'olive extrafine	0,4368	82,29	82,36
	0,4312	82,43	
Huile d'olive superfine	0,4217	84,59	84,59
	—	—	
Huile d'arachide n° 1	0,3078	86,67	86,88
	0,3166	87,09	
Huile d'arachide n° 2	0,4087	85,67	85,67
	0,4130	85,67	
Huile de coton	0,3310	108,5	108,45
	0,3642	108,4	
Huile de sésame n° 1	0,3198	111,90	111,90
	0,3324	111,90	
Huile de sésame n° 2	0,3295	110,80	110,80
	0,3459	110,80	

De l'examen de ces deux tableaux il ressort que la détermination de l'indice d'iode peut s'obtenir avec une égale précision pour deux essais et par les deux méthodes ; dans les deux cas, les différences entre deux déterminations sont très petites et rentrent dans les limites des erreurs d'expériences. Si nous réunissons dans un seul tableau les résultats moyens obtenus pour les mêmes huiles par les deux méthodes, nous aurons :

Désignation des huiles	Indice d'iode		Différence
	Hübl 6 heures	Hübl 2 heures	
Huile d'olive extrafine	82,47	82,36	— 0,11
Huile d'olive superfine	84,96	84,59	— 0,37
Huile d'arachide n° 1	87,50	86,88	— 0,38
Huile d'arachide n° 2	85,45	85,67	+ 0,22
Huile de coton	108,80	108,45	— 0,35
Huile de sésame n° 1	111,95	111,90	— 0,05
Huile de sésame n° 2	111,50	110,80	— 0,70

On voit qu'à l'exception de l'huile de sésame n° 2 les différences sont très petites et que la modification introduite dans l'ouvrage de *König* permet d'obtenir rapidement et avec une exactitude suffisante l'indice d'iode d'une huile non siccative.

Comme nous l'avons dit, pour les huiles siccatives, il faut laisser les essais de côté pendant 18 heures et préparer deux essais à blanc ; l'opération est donc plus compliquée que par la méthode actuellement employée. Nous avons déterminée l'indice d'iode pour un certain nombre d'huiles siccatives, mais les résultats obtenus sont sensiblement plus forts que par la méthode habituelle, comme le montrent les chiffres suivants, mais inférieurs cependant à ceux que l'on obtient par la méthode de *Vijs*.

Désignation des huiles	Hübl 6 heures	Hübl 18 heures	Différence
Huile de noix n° 1	137,6	138,4	+ 0,8
Huile de noix n° 2	149,4	150,6	+ 1,2
Huile de noix n° 3	148,3	150,0	+ 1,70
Huile de pavot	124,5	125,2	+ 0,7

Résumé. La détermination de l'indice d'iode par la méthode indiquée dans l'ouvrage de *König* remplacerait avantageusement pour les huiles non siccatives celle qui est donnée dans notre manuel d'analyse, car elle permet de faire ce dosage dans un laps de temps beaucoup plus court. Par contre, le mode opératoire actuellement employé devrait être conservé pour la détermination de l'indice d'iode des huiles siccatives.

Coefficient de dilatation des huiles.¹⁾

On a proposé divers coefficients pour la dilatation des huiles ; ces coefficients ont été obtenus pour la plupart en prenant la densité d'une huile à 15° et à 100° par exemple et en divisant la différence par le nombre de degrés. Cette façon d'opérer n'est pas rigoureusement exacte, car elle suppose le coefficient de dilatation invariable entre ces deux températures, autrement dit que la dilatation d'une huile peut être représentée graphiquement par une droite. Nous avons étudié la variation de la densité de plusieurs huiles à différentes températures. Pour cela nous avons employé



Fig. 1.

un picnomètre²⁾ (fig. 1) composé d'un petit réservoir de verre ayant une capacité de 3 cm³ environ, surmonté d'un tube gradué dont le diamètre intérieur est de 1,5 mm environ ; ce tube mesure 10—12 cm de hauteur et porte 100 à 110 divisions. Pour le remplir on se sert de petits entonnoirs capillaires que l'on construit facilement soi-même.

Calibrage du picnomètre. On commence par peser le picnomètre vide et bien sec, puis on le remplit ainsi qu'une partie du tube capillaire avec de l'eau distillée que l'on a eu soin de faire bouillir pour chasser les gaz qui s'y trouvent dissous. On plonge ensuite le picnomètre dans un thermostat à parois de verre contenant de l'eau à 15°, agitée au moyen d'un petit agitateur mécanique, et on observe le ménisque. Lorsque celui-ci ne change plus de position, on peut en conclure que l'eau contenue dans le picnomètre a pris la température de 15°. On lit alors le nombre de division compris depuis le réservoir jusqu'au ménisque et on pèse. On répète cette opération plusieurs fois en remplissant le picnomètre à des hauteurs différentes ; de cette façon on peut calculer le volume du picnomètre au trait 0 et le volume compris entre deux divisions du tube capillaire.

En admettant 0,000025 comme coefficient de dilatation du verre, le volume ($V_{t_0}^n$) du picnomètre à une division quelconque (n) et à une température de t_0 peut être calculé au moyen de la formule suivante :

$$V_{t_0}^n = (V_{15} + vn) [1 + 0,000025 (t - 15)]$$

dans laquelle

- V_{15} = volume du picnomètre au trait 0 à la température de 15°.
- v = volume compris entre deux divisions du capillaire.
- n = nombre des divisions comprises entre le réservoir et le ménisque.
- t = température de l'expérience.

¹⁾ On trouvera dans l'ouvrage de *J. Lewkowitsch*, intitulé « Huiles, graisses et cires », Tome I, et dans l'ouvrage de *Benedikt Ulzer*, « Analyse der Fette und Wachsarten », les divers coefficients proposés pour la dilatation des huiles.

²⁾ Le modèle de picnomètre a été imaginé sauf erreur par M. le professeur P. Dutoit.

Tableau II.

Désignation des huiles	Densités à 98°	Densités à 15°		Δ	Densités à 20°		Δ	Densités à 30°		Δ	Densités à 40°		Δ
		Observées	Calculées		Observées	Calculées		Observées	Calculées		Observées	Calculées	
Huile d'olive I . .	0,8626	0,9179	0,9178	— 1	0,9143	0,9145	+ 2	0,9075	0,9078	+ 3	0,9006	0,9012	+ 6
Huile d'olive II . .	0,8617	0,9169	0,9169	0	0,9134	0,9136	+ 2	0,9065	0,9069	+ 4	0,8998	0,9003	+ 5
Huile d'arachide I .	0,8622	0,9174	0,9174	0	0,9140	0,9141	+ 1	0,9072	0,9074	+ 2	0,9004	0,9008	+ 4
Huile de noix I . .	0,8719	0,9273	0,9271	— 2	0,9238	0,9238	0	0,9168	0,9171	+ 3	0,9100	0,9105	+ 5
Huile de noix II . .	0,8718	0,9272	0,9270	— 1	0,9237	0,9237	0	0,9168	0,9170	+ 2	0,9098	0,9104	+ 6
Huile de sésame I .	0,8682	0,9238	0,9234	— 4	0,9201	0,9201	0	0,9132	0,9134	+ 2	0,9067	0,9068	+ 1
Huile de sésame II .	0,8683	0,9236	0,9235	— 1	0,9201	0,9202	+ 1	0,9131	0,9135	+ 4	0,9063	0,9069	+ 6
Huile de coton . .	0,8725	0,9275	0,9277	+ 2	0,9246	0,9244	— 2	0,9171	0,9177	+ 6	0,9103	0,9111	+ 8
Huile de pavot . .	0,8807	0,9362	0,9359	— 3	0,9326	0,9326	0	0,9257	0,9259	+ 2	0,9189	0,9193	+ 4
Huile de colza . .	0,8455	0,9012	0,9007	— 5	0,8979	0,8974	— 5	0,8909	0,8907	+ 2	0,8841	0,8841	0

Cette formule est établie pour ramener les densités des liquides à celle de l'eau à 15°.

La densité s'obtiendra simplement au moyen du rapport :

$$d = \frac{P}{V}$$

où

P = poids du liquide,

V = volume du liquide calculé avec la formule donnée à la page 77.

Cet appareil permet de déterminer les densités avec une grande précision.

Nous avons déterminé au moyen d'un picnomètre de ce genre la densité d'une série d'huiles aux températures de 15°, 20°, 30°, 40° et à la température d'ébullition de l'eau qui suivant la pression variait de 98° à 98,4°. D'après nos recherches la dilatation des huiles ne peut pas être représentée graphiquement par une droite, mais par une courbe ; donc le coefficient de dilatation des huiles ne serait pas formé d'un seul terme, mais contiendrait deux facteurs et le calcul exact de la densité à une température quelconque nécessiterait l'emploi d'une formule de la forme suivante :

$$d_t = d_{t'} + \alpha (t' - t) + \beta (t' - t)^2$$

où

$$t' > t.$$

Mais pour l'analyse courante il n'y aurait aucun avantage à utiliser une telle formule qui compliquerait les calculs, le facteur β étant très petit. On peut donc se contenter d'un facteur unique α que nous avons trouvé être approximativement de 0,000665 par 1° et qui est particulièrement exact pour transformer les densités prises à 98° en densités à 15°, cas qui se présente le plus fréquemment.

On trouvera dans le tableau II (page 78) les densités de quelques huiles déterminées expérimentalement et par le calcul.

Ces quelques chiffres montrent que l'emploi du facteur 0,000665 permet de calculer les densités des huiles à 15°, lorsque ces dernières ont été déterminées à 98° et que les différences n'affectent que la 4^e décimale. A mesure que l'on calcule les densités dans un intervalle de degré plus petit, les différences vont en augmentant, ce qui démontre bien que la dilatation des huiles n'est pas tout à fait régulière.

En résumé. Il suffit d'ajouter 0,0552 aux densités prises à 98° pour obtenir la densité à 15° d'une huile avec une précision qui permet de conserver la troisième décimale exacte.