

Résumé d'une recherche sur les acides du beurre.

Par

Emil Koefoed.

Le beurre qui a été l'objet de ces recherches provenait d'une laiterie dans l'ouest du Jutland. En l'examinant sous le rapport de son contenu en acides volatils à 100° dans la vapeur d'eau, 2,5 gr. traités par la méthode de Nilson¹⁾ ont demandé 15,1 cent. cub. d'une solution normale de potasse au dixième; il renfermait ainsi une assez forte proportion d'acides volatils, bien qu'elle ne dépassât pas beaucoup la limite ordinaire.

Une quantité assez grande de ce beurre a été maintenue en fusion dans un égal poids d'eau distillée jusqu'à ce qu'il se laissât filtrer avec facilité, et, après filtration, répartie dans plusieurs flacons qu'on a ensuite bien bouchés.

Après plusieurs essais faits en vue de trouver une méthode convenable, je me suis enfin arrêté au procédé qui a été employé dans les analyses qui suivent.

785 gr. de beurre filtré ont été saponifiés, dans un ballon chauffé au bain de sable, avec 200 gr. de soude hydratée dissous dans 500 cent. cub. d'eau distillée. La saponification une

¹⁾ Fresenius Zeitschr. 28, p. 175.

fois terminée et la masse refroidie, on a ajouté 300 gr. d'acide sulfurique dissous dans 500 gr. d'eau, et après avoir, pendant quelques heures, chauffé le mélange au bain-marie, on l'a fait bouillir au bain de sable jusqu'à ce que tout le savon fût décomposé. A partir du moment où l'acide sulfurique a été ajouté, et pendant toute la durée de l'ébullition, qui s'est faite avec un réfrigérant à reflux autour du tube du ballon, on a fait passer dans ce dernier de l'acide carbonique, de sorte que les acides gras se trouvaient constamment dans une atmosphère de ce gaz. Ces acides, filtrés ensuite dans un entonnoir entouré d'eau chaude, pesaient 720 gr. La solution aqueuse, renfermant outre le sulfate de soude de l'acide sulfurique libre et de la glycérine, contenait encore, cela va sans dire, une portion assez notable des acides gras plus facilement solubles. Après l'avoir secouée trois fois avec de l'éther et distillé ensuite ce dernier, j'ai en effet, par ce moyen, obtenu 6 grammes d'acides fluides ayant l'odeur caractéristique de l'acide butyrique. Ce qui prouve qu'après ce traitement par l'éther, elle ne renfermait plus d'acides organiques, c'est que le produit de sa distillation rendu alcalin par l'eau de baryte, puis traité par l'acide carbonique et évaporé à siccité, et enfin repris par l'eau et filtré, n'a laissé presque aucun résidu après une nouvelle évaporation.

Les 6 gr. d'acides fluides ci-dessus mentionnés constituent ce que j'appellerai la portion I.

Les 720 gr. d'acides gras recueillis plus haut ont été soumis à une distillation fractionnée sous la pression de 30 mm.¹⁾ Dans ces conditions, le liquide a commencé à bouillir

¹⁾ Tant dans cette distillation dans le vide que dans les suivantes, j'ai reconnu l'utilité de la précaution indiquée par M. Anschütz dans «Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium», Bonn, 1887, et qui consiste à faire passer un courant d'air — dans le cas actuel, d'acide carbonique — à travers un tube capillaire qui descend jusqu'au fond du ballon.

à 93°, mais le thermomètre montait d'une manière continue sans indiquer aucune température constante. La distillation a été interrompue quand les acides gras ont commencé à se figer dans le récipient; la température des vapeurs était alors de 200°.

Les acides gras ainsi distillés pesaient 54 gr. et constituent la portion II.

Le contenu du ballon a alors été dissous dans 500 gr. d'alcool à 95° T. et, après plusieurs cristallisations, il est resté une masse cristalline qui pesait 100 gr. et ne pouvait renfermer de l'acide oléique.

Tous les liquides alcooliques provenant des filtrations, et dont le volume était de 4 litres environ, ont ensuite été additionnés de 30 gr. d'acide acétique et traités par une solution alcoolique de 600 gr. d'acétate de plomb cristallisé. Le précipité recueilli le lendemain sur un filtre, a été lavé avec de l'alcool et séché à l'air, après quoi on l'a fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour mettre les acides gras en liberté. Ces acides pesaient 314 gr. et, avec les 100 gr. obtenus par cristallisation dans l'alcool, constituent la portion III.

Le liquide provenant de la filtration des sels de plomb, et qui ne pouvait renfermer des acides gras de la série $C_n H_{2n} O_2$, a ensuite été rendu faiblement ammoniacal, et il s'en est séparé une petite quantité d'un sel de plomb demi-fluide d'une nature particulière. C'est certainement celui qui est formé par l'acide que M. Gottlieb a appelé acide oxyoléique, car on peut obtenir un précipité identique en dissolvant dans de l'alcool additionné d'acide acétique de l'acide oléique pur, laissé pendant quelques mois dans un verre ouvert, et en ajoutant à la solution d'abord de l'acétate de plomb et puis de l'ammoniaque versée goutte à goutte.

On a fait bouillir ce sel de plomb avec de l'acide chlorhydrique, et dissous dans l'ammoniaque l'acide gras ainsi mis

en liberté, qui est fluide à la température ordinaire; cette solution un peu visqueuse a ensuite été traitée par le chlorure de barium, et le sel de baryte ainsi obtenu constitue la portion IV.

Du liquide provenant de la filtration de l'oxoléate de plomb on a séparé l'alcool par distillation, après quoi on a fait bouillir le reste avec de l'acide chlorhydrique, et les acides gras ainsi mis en liberté ont, comme précédemment, été transformés en sels de baryte, qui constituent la portion V.

Nous examinerons maintenant ces différentes portions en commençant par la dernière.

Portion V. On a fait bouillir les sels de baryte tour à tour avec de l'éther acétique et du chloroforme. De la solution d'éther acétique, a cristallisé par le refroidissement de l'oléate de baryte qui n'était pas tout à fait pur, mais qu'il a été facile de purifier en le faisant de nouveau cristalliser dans de l'alcool à 80 %, après quoi il était identique à l'oléate de baryte ordinaire (teneur en baryte, 19,38 % contre 19,59 % que le calcul donne pour ce sel).

Après refroidissement et filtration, la solution de chloroforme a donné par l'addition de 4 volumes d'éther un précipité blanc amorphe qui, après filtration et à mesure qu'il séchait, s'agglutinait en une substance brune, gommeuse et amorphe. En l'analysant, j'ai trouvé 52,99 % C, 7,51 % H et 20,07 % Ba, ce qui me l'a fait regarder comme le sel d'un acide monobasique $C^{15}H^{28}O^4$. Ce sel est assez facilement décomposable, car au bout de quelque temps, il ne se dissout plus aussi bien dans le chloroforme.

Portion IV. C'est, on se le rappelle, le sel de baryte formé par l'acide dont le sel de plomb a été précipité, en rendant faiblement ammoniacal le liquide provenant de la filtration des

sels de plomb des acides gras. Comme il a été dit plus haut, j'ai lieu de croire que l'acide en question n'est autre que l'acide oxyléique de M. Gottlieb. Le sel de baryte est insoluble aussi bien dans l'éther et l'éther acétique que dans le chloroforme; par la dessiccation, il devient jaune blanchâtre et corné. L'analyse m'a donné pour sa composition en centièmes 56,43 % *C*, 8,43 % *H*, 12,69 % *O* et 22,45 % *Ba*, nombres qui conviennent le mieux à un acide bibasique ayant pour formule $C^{29}H^{54}O^5$.

Portion III. Les acides gras solides, dont cette portion se compose, ont été soumis à une distillation fractionnée, à la pression de 30 mm. environ. Comme récipient, j'ai employé l'appareil indiqué par M. Brühl dans *Berichte d. d. chem. Ges.* 1888, p. 3339. La distillation, comme on devait s'y attendre, a commencé à 200°, et le produit en a été réparti en 5 fractions (*A*...*E*). *A* a distillé jusqu'à 230°; *B*, de 231 à 238°; *C*, de 240 à 242°; *D*, de 244 à 248° et *E*, de 251 à 255°. On a de nouveau fait cristalliser les deux dernières fractions dans une petite quantité d'alcool. Les solutions alcooliques de *B*, *C*, *D* et *E* ont été précipitées par fractions par une solution normale d'acétate de magnésie, dont on ajoutait ordinairement chaque fois 25 cent. cub.

Enfin, après avoir fait bouillir les sels de magnésie avec de l'acide chlorhydrique pour mettre les acides gras en liberté, j'ai établi l'identité de ces derniers en déterminant leur point de fusion, et en les transformant en sels d'argent dont l'argent a été dosé.

C'est ainsi que *E*, après une nouvelle cristallisation dans une quantité aussi petite que possible d'alcool bouillant, a été dissous dans un litre d'alcool et précipité par fractions de 25 cent. cub. d'une solution normale d'acétate de magnésie. Le premier de ces précipités, *E*₁, traité à chaud par l'acide chlor-

hydrique, a donné des acides gras solides qui déjà fondaient à 68° . En les faisant dissoudre dans l'alcool et les précipitant de nouveau par fractions, j'ai obtenu pour premier précipité un sel de magnésie dont l'acide, qui fondait à 69° , était de l'acide stéarique, comme je l'ai en outre constaté par l'analyse du sel d'argent, qui m'a donné 27,57 % *Ag* (calculé, 27,62 %). Mais la proportion de l'acide stéarique était très faible, et je n'ai pas trouvé trace d'acide arachidique. *E* se composait principalement d'acide palmitique, de sorte que les acides libres de *E*_{III} fondaient déjà à 62° , et donnaient un sel d'argent renfermant 29,73 % *Ag* (calculé, 29,75 %).

D, qui a été traité exactement comme *E*, se composait aussi presque exclusivement d'acide palmitique.

C, au contraire, renfermait une très forte proportion d'acide myristique. Cette fraction, qui pesait 131 gr., a été dissoute dans 700 gr. d'alcool, et, au bout de 24 heures, il s'était formé un dépôt cristallin d'acides solides pesant 31,5 gr. et principalement composé d'acide palmitique. On a ensuite, comme auparavant, précipité les acides gras contenus dans le liquide filtré par l'acétate de magnésie en 7 fractions, dont *C*_{III}... *C*_{VII} se composaient de myristate de magnésie pur; car l'acide mis en liberté fondait à 53° , et le sel d'argent a donné 32,22 % *Ag* (calculé, 32,24 %).

La fraction *B* semblait aussi renfermer une assez grande quantité d'acide myristique; mais j'ai réussi à y constater la présence d'une proportion très notable d'acide laurique. *B*_{IV} et *B*_V se composaient ainsi de laurate de magnésie presque pur, car l'acide mis en liberté fondait à $43^{\circ},5$ et le sel d'argent renfermait 35,35 % *Ag* (calculé 35,18 %).

Fraction *A*. Comme la précipitation du laurate de magnésie dans des solutions alcooliques se fait très lentement, j'ai préféré, dans ce cas, de fractionner les acides par leurs sels d'argent. La solution alcoolique des acides a donc été neu-

tralisée par l'ammoniaque et traitée ensuite par une solution normale de nitrate d'argent, qu'on a ajoutée par fractions de 20 cent. cub. J'ai ainsi obtenu cinq précipités ($A_I \dots A_V$). En décomposant les précipités A_{III} et A_{IV} par l'acide chlorhydrique, et en précipitant de nouveau par le nitrate d'argent les acides gras mis en liberté, après les avoir dissous dans l'alcool, j'ai obtenu une série de précipités dont la teneur en argent correspondait exactement au caprate d'argent,

Portion II. De même que la fraction III A, ces acides ont été dissous dans l'alcool, puis neutralisés par l'ammoniaque et précipités en 10 fractions par le nitrate d'argent. Les précipités, après avoir été lavés d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau bouillante pour les débarrasser du butyrate d'argent et, en dernier lieu, avec de l'alcool, ont été séchés à l'air. La teneur en argent de la quatrième fraction se rapprochant beaucoup de celle du caprylate d'argent, j'en ai de nouveau mis les acides gras en liberté et, en les précipitant par fractions par le nitrate d'argent, j'ai obtenu une série de précipités dont la teneur en argent correspondait exactement à celle du caprylate d'argent.

Les fractions 5—10 se composaient en majeure partie de caproate d'argent. Comme il ne semble pas qu'on ait recherché si l'acide caproïque qui se trouve dans le beurre est l'acide normal ou peut-être l'acide isobutylicétique, j'ai déterminé la solubilité du sel de chaux. J'ai ainsi constaté que 100 parties d'eau à 17°,5 dissolvent 2,58 gr. du sel de chaux anhydre. M. Lieben¹⁾ ayant indiqué pour la solubilité du sel de chaux de l'acide caproïque normal 2,707 gr. dans 100 parties d'eau à 18°,5, et pour celle du sel de chaux de l'acide isobutylicétique 11,3 gr. dans 100 parties d'eau à la même température,

¹⁾ Liebigs Ann. 165, 118.

on ne peut mettre en doute que l'acide caproïque du beurre ne soit l'acide normal.

Portion I. Elle se composait presque exclusivement d'acide butyrique, qui, comme on l'a vu plus haut, après la décomposition du beurre saponifié par l'acide sulfurique, a été enlevé par l'éther avec lequel on a secoué la solution filtrée. Le sel d'argent, cristallisé de nouveau dans l'eau et calciné ensuite, a laissé 55,27 % *Ag* (calculé 55,38 %). Que l'acide butyrique du beurre soit l'acide normal, M. Grunzweig¹⁾ l'a prouvé par la détermination de la solubilité du sel d'argent dans l'eau.

Conclusion.

D'après ce qui précède, les acides du beurre qui n'appartiennent pas à la série $C_n H_{2n} O_2$, comprennent l'acide oléique, un acide de la formule $C_{15} H_{28} O_4$ et peut-être un acide (oxyoléique) de la formule $C_{29} H_{54} O_5$.

Les acides du beurre de la série $C_n H_{2n} O_2$ en sont les éléments normaux, avec des équivalents de carbone en nombre pair depuis C_4 jusqu'à C_{18} , ces deux nombres y compris.

En ce qui concerne la quantité relative de ces acides, on ne peut la donner pour aucun d'eux absolument exacte, et elle est aussi certainement variable. Mais pour le beurre examiné ici, le rapport doit avec une exactitude suffisante être le suivant:

Le beurre filtré donne 91,5 % d'acides libres.

100 parties des acides du beurre renferment 66 parties des acides de la série $C_n H_{2n} O_2$ et 34 parties d'autres acides gras fluides, dont plus de $\frac{1}{3}$ est de l'acide oléique.

Les quantités relatives des acides de la série $C_n H_{2n} O_2$ sont à peu près les suivantes:

¹⁾ Liebigs Ann. 162, 215.

Acide stéarique	2 parties
Acide palmitique	28 —
Acide myristique	22 —
Acide laurique	8 —
Acide caprique	2 —
Acide caprylique	0,5 —
Acide caproïque	2 —
Acide butyrique	1,5 —
	<hr/>
	66 parties
