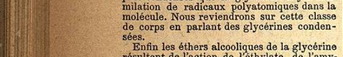
diacides, on obtient toujours un mélange des deux, que l'on ne peut séparer que par des cristallisations fractionnées ou par des dissolutions fractionnées, ce qui présente des difficultés extrêmes. Les seuls éthers composés de glycérine qu'on puisse être sûr d'obtenir purs sont donc les éthers triacides obtenus synthétiquement. Nous verrons cependant plus loin, au mot GLYCIDE, qu'il existe un autre procédé de préparation qui permet d'obtenir les éthers mono et diacides à l'état de pureté.

Jusqu'ici, nous avons parlé exclusivement de l'action des acides monoatomiques sur la glycérine. Les acides polyatomiques agissent de même. Seulement, les produits qui se forment sont doués de propriétés acides et sont plus condensés que la glycérine. Il y a assimilation de radicaux polyatomiques dans la molécule. Nous reviendrons sur cette classe de corps en parlant des glycérines condensées.

Enfin les éthers alcooliques de la glycérine résultent de l'action de l'éthylate, de l'amylate ou de méthylate de sodium sur les chlorhydrines glycériques. Ainsi, on obtient la monoéthyline en chauffant de l'éthylate de sodium avec de la monochlorhydrine, et la diéthylins par l'action de l'éthylate de sodium sur la dichlorhydrine.

— IV. PROPRIÉTÉS DES GLYCÉRIDES. Les *glycérides* sont tantôt solides, comme la palmitine, la stéarine, etc.; tantôt liquides, comme l'oléine, l'acétine, la butyrine, les chlorhydrines, les bromhydrines, etc. Ils sont généralement insolubles dans l'eau et très-solubles dans l'éther; quant à l'alcool, il en dissout quelques-uns à froid, la ricinoléine, par exemple; mais, en général, il les dissout surtout à chaud. Par la distillation sèche, les *glycérides* se décomposent, et parmi les produits de la décomposition on trouve les mêmes produits que donnent l'acide et la glycérine isolés; il en résulte que les produits renferment toujours de l'acroléine, puisque la glycérine donne de l'acroléine sous l'influence de la chaleur. Mais la propriété fondamentale des *glycérides* est de se saponifier, c'est-à-dire de fixer une, deux ou trois molécules d'eau, selon qu'ils sont mono, di ou triacides et de se dédoubler en glycérine et acide :



Triacétine. Eau. Acide acétique. Glycérine.

Tous les agents d'hydratation sont susceptibles de saponifier les corps gras. M. Pelouze a reconnu que, lorsqu'on broie certaines graines, les ferments qui y sont contenus viennent agir sur les corps gras qu'elles renferment et les saponifient. On sait, d'autre part, que l'action des acides dilués et des solutions alcalines opère facilement la saponification des *glycérides*. Enfin l'eau seule suffit pour opérer cette saponification. En Angleterre, on prépare généralement par ce moyen les acides destinés à la fabrication des bougies, et la glycérine pure, que l'on emploie en France aux usages de la pharmacie sous le nom de glycérine anglaise. A cet effet, on place les graines dans un vase où l'on fait arriver un courant de vapeur surchauffée (à 300°); les graines se saponifient et les produits, glycérine et acides gras, distillent en même temps que la vapeur d'eau. La glycérine reste en dissolution dans l'eau, tandis que les acides viennent surnager et se prennent à la surface en une masse solide. On enlève cette masse, que l'on comprime pour en extraire l'acide oléique, afin d'avoir une substance moins fusible propre à la fabrication des bougies. Quant à la couche aqueuse, on l'évapore au bain-marie et l'on obtient comme résidu de la glycérine parfaitement pure, parfaitement blanche.

En France, dans la fabrication des bougies, on se sert, de préférence, de la chaux pour opérer la saponification, et dans la fabrication du savon on fait usage de la potasse ou de la soude.

GLYCÉRIE s. f. (gli-sé-ri — de *Glycère*, nom hist., ou du gr. *glukus*, doux, sucré). Bot. Genre de plantes, de la famille des graminées, tribu des festucées.

— Encycl. Ce genre de graminées, formé aux dépens des fétuques et des paturins, renferme des plantes vivaces à feuilles planes, à fleurs groupées en panicules terminales, simples ou rameuses. Les *glycérées* sont aquatiques et croissent dans les régions tempérées des deux hémisphères. La *glycérie flottante*, appelée aussi *fétuque flottante, paturin flottant, manne de Pologne ou de Prusse*, etc., est une grande et belle espèce dont les tiges dépassent souvent la hauteur de 1 mètre. Elle croît en abondance dans les eaux douces, courantes ou stagnantes de toute l'Europe. Elle se propage avec la plus grande facilité, soit par ses graines, soit par les coulants ou stolons qui naissent de ses nœuds inférieurs. Il y aurait avantage à la multiplier dans les endroits marécageux, impropres à toute autre culture. Il suffirait pour cela d'y jeter, au printemps, la graine de cette plante, qu'on aurait recueillie à l'automne. Une fois en possession d'un sol, la *glycérie* s'y propage entaite d'elle-même, au point que, dans le cours de l'été, un seul pied peut arriver à couvrir un espace considérable.

Les feuilles et les tiges de cette plante constituent un fourrage abondant, tendre et succulent; on peut le faucher en vert et en obtenir plusieurs coupes dans une année. Tous les bestiaux l'aiment beaucoup; les chevaux eux-mêmes le recherchent avec avidité. Les cochons en sont très-friands, au point qu'en Belgique on l'appelle *fétuque des pourceaux*. Cette plante était bien connue des anciens; il est aisé de la reconnaître dans la *typhé* des Grecs et dans l'*ulva* des Latins. Ovide nous peint les villageois lyciens occupés à faucher l'ulve sous l'eau, à la dégager du limon et à la faire sécher. Pline dit que les bœufs, pour la brouter, enfoncent la tête sous l'eau jusqu'à suffocation. Le même auteur, ainsi que Caton, recommande de l'employer comme litière pour augmenter la masse des fumiers. La *glycérie* servait aussi aux usages domestiques; elle composait les lits grossiers des soldats et des classes pauvres. Aujourd'hui encore, dans plusieurs contrées, on s'en sert, en guise de crin, pour garnir les matelas, les canapés, les fauteuils et autres meubles analogues. Les Grecs faisaient avec ses tiges desséchées des liens pour la vigne, et Columelle la recommande pour cet objet.

La *glycérie* flottante plaît beaucoup aux canards et aux autres oiseaux aquatiques. Les grenouilles viennent très-bien dans les eaux dont les rives en sont fournies. Elle facilite la propagation et le développement des carpes, des truites et des autres poissons. Enfin, on fait avec ses tiges des nattes, des cordes, des paniers, des mannequins et des paillassons.

Aux jours les plus chauds de l'été, vers midi, les épillets de cette *glycérie* se couvrent assez souvent d'une substance farineuse et sucrée, assez analogue à la manne, ce qui explique les noms vulgaires d'*herbe à la manne, manne de Pologne ou de Prusse*, etc. La graine de cette graminée constitue un produit très-important, et, dans des temps très-anciens, elle servait à la nourriture de l'homme, usage qui s'est conservé jusqu'à nos jours dans certains pays. Cette graine est très-petite, mais très-abondante; elle contient, d'ailleurs, beaucoup de gluten; elle est recueillie avant sa complète maturité, une substance amylacée d'un goût très-agréable. T. de Berneaud a publié à ce sujet un mémoire fort intéressant, dont nous allons reproduire quelques passages :

« En Pologne et dans la Nouvelle-Marche, on se rend en juillet dans les lieux où la fétuque flottante abonde, et l'on attend l'instant du lever du soleil pour frapper l'épillet et en faire tomber la graine dans un tablier de crin. On l'étend ensuite sur une toile bien blanche, et on l'expose pendant quinze jours aux rayons du soleil, afin de lui faire perdre toute son eau; la chaleur active la dessiccation, on place la graine dans une auge, on la met entre de la paille et du jonc, puis on la frappe légèrement avec un pilon de bois, de manière à la débarrasser de son écorce, qui est d'un brun très-clair. Après cette opération, on la nettoie bien et on la remet dans l'auge, disposée à cet effet. On la mondifie de fleurs sèches de souci ou de feuilles de pommier et de noisetier, de manière qu'il y ait alternativement un lit de graine et un lit de fleurs ou de feuilles. On frappe alors le tout ensemble jusqu'à ce que l'écorce de la fétuque flottante soit entièrement tombée et que le grain ait tout son éclat. Ceux qui préfèrent les fleurs de souci aux feuilles prétendent qu'elles influent sur la couleur du grau; mais cette qualité n'est avantageuse que pour l'œil des acheteurs. On vanne le grau pour le débarrasser de tous les corps étrangers avec lesquels il est mélangé. En Suède, les procédés sont un peu différents.

» Cuites dans le lait, les semences mondées de la fétuque flottante sont un mets fort sain, d'un très-bon goût, que Ladislas Ier recommpare au sagou des Indiens et que j'estime autant que notre meilleure semoule. Quelques personnes les préfèrent au millet. Ces semences gonflent singulièrement à la cuisson, et surpassent le sagou par la saveur. On les emploie ordinairement en gruau; quelques-fois on les réduit en farine, qui s'approche beaucoup de celles du riz et de la châtaigne d'eau; mais elle n'est bonne que pour les bouillies. »

En France, où la plante est très-abondante, on fait peu ou point usage de la graine, ce qui tient sans doute aux difficultés que présente sa récolte; mais, dans le nord de l'Europe, elle donne lieu à une certain commerce d'exportation.

La *glycérie* aquatique est aussi vivace, mais beaucoup plus grande que la précédente; ses tiges dépassent souvent la hauteur de 2 mètres, et produisent de grandes panicules diffuses et penchées. On la trouve dans les eaux pures et peu profondes, sur le bord des marais, des étangs, des ruisseaux, etc. C'est une plante d'un très-bel aspect, qui peut servir à orner les pièces d'eau des jardins paysagers; mais il faut la surveiller, car elle trace et se multiplie au point de devenir envahissante et incommode. Toutefois, il y a avantage à la multiplier dans les eaux de source, qui, ayant une température plus élevée, favorisent son développement à une époque où le froid ne lui permettrait pas de se développer ailleurs, ainsi que dans les lieux bas et sujets aux inondations, où l'eau séjourne pendant quelque temps, parce qu'elle contribue beaucoup à exhausser le sol, soit par le détritus de ses fanes et de ses racines, soit en arrêtant les terres ou les sables entraînés par les eaux. Il serait facile de la propager, soit en éclatant ses touffes, soit en semant ses graines, qu'on aurait soin de garantir contre les oiseaux, qui en sont très-friands. En Angleterre, on en fait des prairies. Elle fournit tous les ans deux ou trois coupes d'un fourrage excellent, que les bestiaux aiment beaucoup, surtout à l'état frais. Indépendamment de cet usage, elle fournit une très-bonne litière. On a tout lieu de croire que sa graine, non utilisée sous ce rapport, peut servir à la nourriture de l'homme. Enfin, cette plante concourt à la formation de la tourbe.

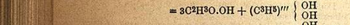
GLYCÉRINE s. f. (gli-sé-ri-ne — v. GLYCINE). Chim. Corps obtenu dans l'action des bases énergiques ou de l'eau surchauffée sur les huiles et les graisses.

— Encycl. I. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. La *glycérine* $C^3H^8O^3$ est actuellement le seul représentant bien connu de toute une série de corps, les alcools triatomiques. M. Bauer a, il est vrai, obtenu une *glycérine* amylique; mais il ne l'a que très-incomplétement étudiée, et, jusqu'à ce jour, la *glycérine* propylique ou *glycérine* ordinaire est la seule dont les propriétés soient bien connues.

La *glycérine* ordinaire est la base de tous les corps gras que l'on rencontre dans les huiles et dans les graisses; ces corps gras ne sont autre chose, en effet, que des éthers trialcooliques de la *glycérine*. On peut l'obtenir en saponifiant les corps gras par une base ou par de l'eau surchauffée. Lorsqu'on veut opérer par les bases, le mieux est de choisir l'oxyde de plomb, que l'on fait chauffer avec de l'eau et de l'huile d'olive, jusqu'à ce que toute l'huile ait disparu. Les acides de l'huile se trouvent alors engagés avec de l'oxyde de plomb, dans une combinaison insoluble, tandis que la *glycérine* reste en dissolution. On décante cette solution, on la fait évaporer sur un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter la petite quantité de plomb qui a pu se dissoudre, et on la filtre et on l'évapore au bain-marie. Dans l'industrie, on obtient la *glycérine* en grand par la saponification des corps gras, dans les fabriques de savon ou de bougies stéariques. En France, on opère cette saponification par la chaux et l'on obtient ainsi une *glycérine* fort impure. En Angleterre, au contraire, on prépare industriellement de la *glycérine* très-pure par le procédé suivant : des huiles ou des graines sont renfermées dans une cuisse métallique extérieurement entourée de laine destinée à en empêcher le refroidissement. Cette caisse est traversée par un courant de vapeur d'eau chauffée à 300° au moins. Dans ces conditions, le corps gras se décompose, et l'acide gras, ainsi que la *glycérine* résultant de sa décomposition, distillent avec la vapeur d'eau.

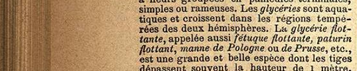
Le produit qui se condense dans le récipient est donc une dissolution aqueuse de *glycérine* et un mélange de plusieurs acides gras. Ces derniers, peu solubles dans l'eau, viennent nager à la surface de la liqueur, sous la forme d'une couche huileuse qui se solidifie par le refroidissement. Dès que la solidification est complète, on enlève le gâteau, qui sert à la préparation des bougies, et l'on évapore au bain-marie la solution de *glycérine* sous-jacente. La *glycérine* reste alors tout à fait pure. C'est celle que l'on emploie aujourd'hui pour les usages pharmaceutiques.

La synthèse de la *glycérine* peut être faite, mais elle n'a qu'une valeur théorique, car le produit préparé synthétiquement revient-il excessivement cher. Le procédé est, d'ailleurs, assez simple : on soumet à l'action de l'hydrogène naissant l'acétone, produit dont les éléments ont réalisé la synthèse directe; on obtient de la sorte l'alcool isopropylique C^3H^8O, conformément à l'équation



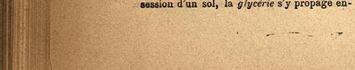
Acétone. Hydrogène. Alcool isopropylique.

L'alcool isopropylique, traité à son tour par l'acide iodhydrique, fournit de l'eau et de l'iodure d'isopropyle C^3H^7I, suivant l'équation



Alcool isopropylique. Acide iodhydrique. Eau. Iodure d'isopropyle.

L'iodure d'isopropyle, soumis à son tour à l'action du chlore, échange contre ce métalloïde son atome d'iode et deux de ses atomes d'hydrogène. Il en résulte de la trichlorhydrine glycérique $C^3H^5Cl^3$. Ce corps, traité par l'acétate d'argent, fournit du chlorure d'argent et de la *glycérine* triacétique, suivant l'équation



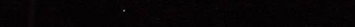
Trichlorhydrine glycérique. Acétate d'argent. Chlorure d'argent. *Glycérine* triacétique.

Il suffit ensuite de saponifier la *glycérine* triacétique par une base quelconque pour obtenir la *glycérine* à l'état de liberté.

La *glycérine* est un liquide incolore, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle est sirupeuse, incristallisable, neutre, et d'une saveur franchement sucrée. Elle dissout un grand nombre de corps solubles dans l'eau, et même quelques corps qui sont insolubles dans ce liquide, comme l'oxyde de plomb.

Lorsqu'on dissout la *glycérine* dans beaucoup d'eau, qu'on ajoute à la liqueur de la levûre de bière bien lavée, et qu'on expose le mélange au contact de l'air pendant quelques mois, à une température comprise entre 20 et 30 degrés, en agitant fréquemment et en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore, on obtient de l'acide propionique et de l'acide acétique.

Les oxydants, en réagissant sur la *glycérine*, produisent plusieurs acides ; un seul d'entre eux a été étudié : c'est l'acide glycérique, qui résulte de la substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène dans le radical :



Glycérine. Oxygène. Eau. *Glycérique.*

Il est probable qu'il se forme aussi un acide résultant de la substitution de O^2 à H^4 et non encore étudié. L'analyse semble même indiquer qu'avec les *glycérines* d'une série supérieure, 3 atomes d'oxygène doivent pouvoir se substituer à 6 atomes d'hydrogène, pour donner un troisième degré de substitution.

Cela n'est vrai que dans les *glycérines* entièrement primaires. Les *glycérines* mi-primaires mi-secondaires, ou mi-primaires mi-tertiaires, ne renferment en effet que deux fois le groupe $CH^2.OH$, dans lequel la substitution de O à H^2 est possible. Ce dernier cas est celui qui a lieu avec la *glycérine* ordinaire. Ce corps présente en effet la formule de constitution $CH^2.OH - CH.OH - CH^2.OH$. Il est évident que la substitution de O à H^2 peut se faire dans l'un des deux groupes extrêmes $CH^2.OH$, ou dans ces deux groupes à la fois, de manière à fournir les deux acides

$$CO.OH - CH.OH - CH^2.OH$$

et

$$CO.OH - CH.OH - CO.OH ;$$

mais la substitution ne pourrait évidemment porter sur le terne moyen, lequel, ne renfermant qu'un seul atome d'hydrogène, ne pourrait en changer deux.

L'analogie entre les *glycérines* et les alcools d'une basicité plus basse laisse supposer que, dans des conditions convenables, les *glycérines* pourraient perdre 2, 4 ou 6 atomes d'hydrogène sans les remplacer, en donnant des composés de la nature des aldéhydes; mais jusqu'à ce jour aucun de ces corps n'est connu.

Lorsqu'on fait chauffer la *glycérine* avec des corps très-avides d'eau, comme le chlorure de zinc ou le bisulfate de potasse, elle perd 1 molécule d'eau et se transforme en un liquide très-irritant, l'acroléine, dont la formule est C^3H^4O. L'acroléine doit être rangée dans la famille des aldéhydes, mais n'appartient plus à la série de la *glycérine*.

Les métaux alcalins agissent assez énergiquement sur la *glycérine* : il se dégage de l'hydrogène, puis le mélange s'épaissit et la réaction s'arrête. Il est probable que si, à l'aide d'un dissolvant, on pouvait rendre la masse plus fluide, on parviendrait à substituer 1, 2 ou 3 atomes de métal alcalin à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène.

La *glycérine* forme, avec la baryte, la strontiane et la chaux des combinaisons solubles dans l'eau, que l'acide carbonique ne précipite pas. A l'état anhydre, elle dissout aussi beaucoup de soude et de potasse ; mais, si on la chauffe avec ses alcalis, elle se décompose à une douce chaleur, dégage de l'hydrogène, et se convertit en un mélange d'acétate et de formiate de potasse,

Glycérine. Eau. Acide acétique. Acide formique. Hydrogène.

Il est probable que dans cette réaction la *glycérine* se transforme d'abord en acroléine, par la perte de 2 molécules d'eau, et c'est ensuite l'acroléine qui se convertit en un mélange d'acétate et de formiate.

Lorsqu'on chauffe en vase clos de la *glycérine* avec un acide oxygéné monoatomique, en employant des quantités de chacun de ces corps respectivement proportionnelles à leur poids moléculaire, il se produit une double décomposition, et la *glycérine* se sépare d'un des trois atomes typiques de la *glycérine* pour former de l'eau, et le radical de l'acide remplace l'hydrogène typique de la *glycérine* éliminé. Il se forme en un mot un éther composé monoacide de la *glycérine*.

Chauffé-t-on l'éther monoacide avec une nouvelle quantité du même acide, ou avec une quantité équivalente d'un acide différent, la réaction précédente se reproduit, et il se forme un éther biacide.

Enfin ces éthers du second degré, chauffés une troisième fois, avec une nouvelle proportion d'acide, fournissent les éthers à trois radicaux acides.

Quant à ces derniers, ils peuvent être chauffés indéfiniment avec de nouvelles proportions d'acide, sans donner lieu à aucune double décomposition. La *glycérine* ne renferme donc que 3 atomes d'hydrogène typique.

Dans ces réactions, il est toujours nécessaire de recommencer plusieurs fois l'opération. On ne parviendrait pas à composer un éther biacide de la *glycérine* en chauffant directement 1 molécule de cet alcool avec 2 molécules d'un acide monoatomique. La quantité d'eau formée serait trop considérable et s'opposerait à la continuation de la réaction. Pour réussir, il faut préparer d'abord l'éther monoacide, pour le soumettre à l'action d'une nouvelle quantité d'acide.

Chauffée avec de l'acide oxalique dissous dans l'eau, la *glycérine* décompose ce corps. Suivant la quantité d'eau, il se forme de l'acide carbonique et de l'acide formique, de l'acide carbonique et du formiate d'allyle, ou de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'alcool allylique.

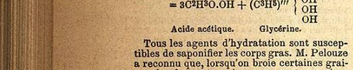
Les hydracides agissent sur la *glycérine* de la même manière que les acides oxygénés : leur hydrogène s'empare de 1 ou de 2 molécules de l'oxhydryle de la *glycérine*, pour former de l'eau, et leur métalloïde allogène se substitue, dans la *glycérine*, à cette oxhydryle, de façon à produire un éther monoacide ou biacide. Ce qu'il y a de bizarre, toutefois, c'est qu'on ne parvient jamais à remplacer les trois oxydes par 3 atomes de chlore ou de brome, en opérant directement au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique.

Quant à l'acide iodhydrique, il ne donne point un éther glycérique normal, mais une iodhydrine anomale répondant à la formule $C^6H^{14}I^2O^3$.

Le perchlorure et le perbromure de phosphore réagissent énergiquement sur la *glycérine* et donnent lieu à la même substitution que l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique ; seulement leur action va plus loin.

Au lieu de s'arrêter à la production de la dichlorhydrine ou de la dibromhydrine, il transforme ces derniers corps en trichlorhydrine et en tribromhydrine :

Dichlorhydrine. Perchlorure de phosphore.



Oxychlorure phosphore. Trichlorhydrine. Acide chlorhydrique.

L'iodure de phosphore donne lieu à une réaction toute différente de celle que produisent ses congénères : lorsqu'il agit sur de la *glycérine* parfaitement sèche, il la réduit avec production d'iodure d'allyle et dépôt d'iode ; si la *glycérine* est humide, c'est de l'iodure d'isopropyle C^3H^7I qui prend naissance. L'iodure d'allyle ainsi formé reprend à la formule C^3H^5I et n'est autre que l'éther iodhydrique de l'alcool allylique C^3H^6O.

Les alcools n'agissent point sur la *glycérine*; mais si l'on chauffe l'éther bromhydrique d'un alcool monoatomique avec une solution glycérique de potasse, on obtient le remplacement d'une partie de l'hydrogène typique de la *glycérine* par un radical alcoolique. Nous indiquerons plus loin une méthode qui permet de préparer plus sûrement ces produits.

Parmi les éthers de *glycérine* dont nous venons d'indiquer le mode de formation, il en est qui existent dans la nature. Ce sont des éthers à trois radicaux acides, dérivés d'acides oxygénés, dont la molécule présente un certain degré de complication. Tels sont les éthers de l'acide oléique, de l'acide stéarique, de l'acide palmitique, etc. Ces éthers ont reçu le nom de corps gras neutres. Les corps gras neutres naturels sont tout à fait identiques avec les corps gras neutres artificiels.

— II. ANHYDRIDE GLYCÉRIQUE OU GLYCIDE. Lorsqu'on traite la dichlorhydrine glycérique par la potasse, cet éther perd 1 molécule d'acide chlorhydrique, et il reste un produit C^3H^5OCl, auquel M. Berthelot avait donné le nom d'épichlorhydrine. M. Reboul a montré que ce produit est l'éther chlorhydrique d'un premier anhydride de *glycérine* $C^3H^6O^2$, inconnu à l'état de liberté et faisant fonction d'alcool monoatomique. C'est à cet anhydride qu'il a donné le nom de glycide.

En substituant, dans la précédente réaction, la dibromhydrine à la dichlorhydrine, on obtient le glycide bromhydrique C^3H^5BrO (épibromhydrine), au lieu du glycide chlorhydrique. Les éthers du glycide tendent toujours à revenir au type de la *glycérine* dont ils dérivent.

— *Action des hydracides.* Les hydracides se combinent directement au glycide chlorhydrique, avec formation d'un éther simple de *glycérine* à deux radicaux haloïgènes identiques ou différents :

Glycide chlorhydrique. Acide chlorhydrique. Chlorhydrine glycérique.

Telle est la méthode de préparation des éthers alcooliques de la *glycérine* que nous nous étions réservé de faire connaître.

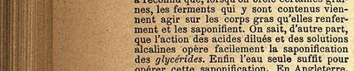
— *Action de l'eau.* L'eau se fixe directement sur l'épichlorhydrine et forme la *glycérine* monochlorhydrique.

On voit, à l'inspection de toutes les réactions qui précèdent, qu'à la *glycérine* correspond un premier anhydride qui en diffère par H^2O. Tandis qu'elle constitue un alcool triatomique, ce premier anhydride fonctionne, lui, comme un alcool monoatomique dont tous les dérivés tendent à retourner au groupement de la *glycérine*. A côté de l'épichlorhydrine, M. Berthelot et, plus tard, M. Reboul ont placé un autre corps $C^3H^4Cl^2$, obtenu par l'action de la potasse sur la trichlorhydrine $C^3H^5Cl^3$. Bien que ce corps diffère de la trichlorhydrine par HCl, et puisse retourner à son état primitif en se combinant à l'acide chlorhydrique, il ne nous paraît pas logique de l'envisager comme appartenant au même groupe que la *glycérine*. Il en est de même du corps que M. Berthelot a décrit sous le nom d'*hémibromhydrine*, et qui est représenté par la formule $C^6H^9BrO^2$.

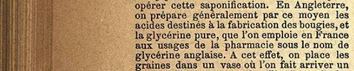
— III. GLYCÉRINES CONDENSÉES. Deux, trois, *n* atomes de *glycérine* peuvent s'unir pour former une molécule unique, en perdant 1, 2, *n* — 1 molécules d'eau. Les composés qui prennent naissance renferment un nombre d'atomes d'hydrogène typique supérieur à celui que l'on trouve dans la *glycérine*, et constituent, par suite, des alcools d'une acité plus élevée :

Glycérine. *Glycérine.*

Eau. Alcool diglycérique.

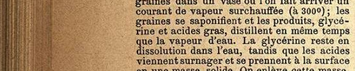


Alcool diglycérique. *Glycérine.*



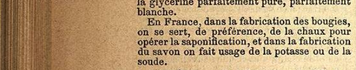
Eau. Alcool triglycérique.

— *Mode de préparation.* Jusqu'ici on n'a obtenu ces corps que par un seul procédé. Ce procédé consiste à chauffer avec de la *glycérine* un mélange de mono et de dichlorhydrine. La dichlorhydrine se transforme d'abord en monochlorhydrine, et celle-ci, en réagissant sur la *glycérine*, fournit les alcools condensés :



Dichlorhydrine. *Glycérine.*

Monochlorhydrine.



Acide chlorhydrique. Alcool diglycérique.

L'acide chlorhydrique formé convertit une nouvelle quantité de *glycérine* en monochlorhydrine, laquelle, au contact de l'alcool diglycérique, fournit de l'alcool triglycérique, par une réaction analogue à la précédente, et ainsi de suite.

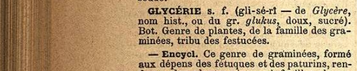
Les alcools polyglycériques doivent être séparés les uns des autres par distillation fractionnée, dans le vide.

— *Propriétés.* Les propriétés des alcools polyglycériques ont été peu étudiées. Il n'est pourtant pas douteux que ce ne soient là de vrais alcools capables de donner naissance à des éthers. En effet, dans l'opération qui sert à les préparer, on obtient, indépendamment d'eux, les éthers monochlorhydriques et diglycériques. Sous l'influence de la potasse, l'éther monochlorhydrique perd de l'acide chlorhydrique et fournit un premier anhydride de l'alcool diglycérique.

L'iodhydrine anomale $C^6H^{14}IO^3$ peut être considérée comme l'éther iodhydrique de ce premier anhydride diglycérique ; et ce n'est point là une simple considération basée sur un jeu de formule, mais l'expression de la vérité même, puisque, sous l'influence de la potasse, ce corps perd 1 molécule d'acide iodhydrique et laisse le deuxième anhydride diglycérique ($C^3H^5)^2O^3$.

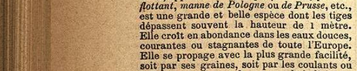
Ainsi, pendant que, dans la série des glycols, à chaque glycol condensé correspond un seul anhydride, puisque ses alcools sont tous diatomiques, aux diverses *glycérines* condensées correspondent plusieurs anhydrides ; et le nombre de ces anhydrides augmente même avec le degré de condensation, puisque l'alcool a une atomicité d'autant plus grande qu'il est plus condensé.

Un fait remarquable, c'est que, dans les glycols comme dans les *glycérines*, les premiers anhydrides dérivés soit de l'alcool simple, soit de ses divers produits de condensation, sont polymères les uns des autres :



Glycol. Anhydride diéthylénique. Alcool diéthylénique.

Anhydride diéthylénique. *Glycérine.*



1er anhydride glycérique.

2e anhydride glycérique.

Quand on traite de l'acide phosphorique, on sait que cet acide peut donner naissance à des produits condensés, et qu'à chacun de ces produits condensés correspond un premier anhydride polymère du premier anhydride de l'acide simple. La découverte des *glycérines* et des glycols condensés a, pour la première fois, jeté du jour sur ces composés minéraux, dont l'étude était fort difficile et dont la constitution ne pouvait être fixée que par analogie.

— IV. COMPOSÉS GLYCÉRIQUES DES ACIDES POLYBASIQUES. Lorsqu'on traite la *glycérine* par un acide polybasique, les deux s'unissent en éliminant de l'eau ; les produits appartiennent à un type plus condensé que chacun de leurs générateurs et jouissent de propriétés acides. Ce sont des produits de condensation.

— *Usages médicinaux.* Depuis plusieurs années la *glycérine* est usitée dans la pharmacie, soit qu'on l'ait appliquée directement comme agent curatif, soit qu'on l'ait employée comme excipient.

Le docteur Turnbull l'a conseillée dans les cas de rigidité du tympan. On humecte avec ce corps un peu de coton, que l'on introduit dans le fond de l'oreille. La *glycérine* n'étant point évaporable, le coton reste toujours humide et n'a besoin d'être changé que de loin en loin.

Sur le conseil de M. Demarquay, la *glycérine* est employée en guise de cérat pour le pansement des plaies ; comme elle est soluble dans l'eau, elle présente sur les corps gras le grand avantage de rendre le lavage et l'abstersion des plaies très-faciles. Suivant M. Demarquay, la suppuration est alors modérée, les plaies restent vives et les bourgeons charnus se forment régulièrement, sans qu'il soit nécessaire de les réprimer. MM. Garot et Capont introduit dans la pharmacie une nouvelle forme médicamenteuse à laquelle ils ont donné le nom de *glycérolés*.

— *Usages industriels.* Pendant longtemps la *glycérine* est restée complétement sans emploi ; mais, il y a une dizaine d'années, M. Williamson fit connaître un corps auquel il donna le nom de *nitroglycérine*, et qui n'est autre que l'éther trinitrique de cet alcool $C^3H^5(OAzO^2)^3$. Cet éther est excessivement explosible, et, bien qu'il ne puisse pas être employé pour charger les armes à feu, qu'il ferait indubitablement éclater, on le prépare en grand dans l'industrie pour s'en servir comme poudre de mine. On l'obtient en dissolvant la *glycérine* dans l'acide azotique fumant et en précipitant ensuite par l'eau le produit formé.

La nitroglycérine est d'un emploi excessivement dangereux. Elle a donné lieu à des explosions épouvantables, telles que celle de Portobelo (à l'isthme de Panama) et celle de Quévrain (en Belgique). Dans cette dernière, la trépidation se fit sentir à 500 mètres de distance et les hommes qui étaient dans la voisinage du lieu où se fit l'explosion furent broyés et dispersés au point qu'on n'en retrouva plus de vestiges. On a essayé, pour éviter le retour de pareils sinistres, d'ajouter à la *glycérine* diverses substances, telles que l'esprit de bois, la scirure de bois et la terre argileuse. Dernièrement encore on faisait usage, en Allemagne, sous le nom de *dynamite*, d'un mélange de nitroglycérine et de terre argileuse avec lequel on se disait tout à fait à l'abri des explosions spontanées. Malheureusement, peu de temps après, toute une fabrique de dynamite sautait en faisant des ravages terribles. Il faut donc en convenir, l'ingrédient qui permettra d'utiliser la force explosible terrible de la nitroglycérine, sans avoir à redouter les effets de cet agent, est encore à trouver. La nitroglycérine a été employée, mais rarement, pendant la guerre de 1870, pour faire sauter les ouvrages.

GLYCÉRINÉ, ÉE adj. (gli-sé-ri-né — rad. *glycérine*). Pharm. Préparé avec de la glycérine : *Linge* GLYCÉRINÉ.

GLYCÉRIQUE adj. (gli-sé-ri-ke — rad. *glycérine*). Chim. Se dit d'un acide produit par l'action de l'acide azotique sur la glycérine : *Acide* GLYCÉRIQUE.

— Encycl. I. Définition. L acide *glycérique* ($C^3H^6O)^{IV}(OH)^2$

dérive de la glycérine ($C^3H^5)^{IV}(OH)^3$ par substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène dans le radical *glycérique*. Il a été d'abord découvert par Debus, puis étudié par Socoloff. Il se produit par l'action de l'acide azotique sur la glycérine, ou encore, suivant MM. de La Rue et Müller, par la décomposition spontanée de la nitroglycérine. Enfin, M. Barlie l'a obtenu en chauffant un mélange de 1 molécule de glycérine, 4 atomes de brome et 20 volumes d'eau à 100°, dans un tube scellé à la lampe. Dans ce dernier cas, l'eau est décomposée. Elle fournit son oxygène, qui se porte sur la glycérine pour l'oxyder, tandis que le brome se combine avec son hydrogène pour former de l'acide bromhydrique.

II. PRÉPARATION. Pour préparer cet acide, on place dans une éprouvette en verre 1 partie de glycérine, avec un volume d'eau égal au sien, et l'on ajoute au mélange 1 à 1 partie 1/2 d'acide azotique de 1,5 de densité. Cet acide doit être conduit au fond de l'éprouvette au moyen d'un long entonnoir effilé, de manière qu'il forme une couche séparée et ne se mêle que très-lentement avec le liquide surnageant. A mesure que le mélange des deux couches de liquide se fait, la masse prend une teinte bleue, et l'oxydation de la glycérine s'accompagne d'un dégagement gazeux considérable. Si l'on s'aperçoit que le mélange s'échauffe beaucoup, il est nécessaire de le refroidir en plongeant l'éprouvette avec de l'eau froide. Au bout de cinq ou six jours, l'oxydation est complète. On divise alors le liquide en petites portions, et on l'évapore à 100°, jusqu'à ce qu'il ait acquis une consistance sirupeuse. On réunit tous les résidus, on les neutralise par du craie et l'on précipite la solution du sel de calcique par l'alcool. Ce liquide précipite, en effet, le glycérate de chaux et ne précipite ni le nitrate de la même base, ni une ou deux autres substances que la liqueur renferme en sus des corps précédents. On filtre, on traite le précipité par l'eau chaude, qui dissout le glycérate calcique et laisse un dépôt d'oxalate de chaux, on filtre de nouveau et l'on ajoute à la liqueur une quantité de lait de chaux suffisante pour produire une réaction alcaline, ce qui amène la précipitation du sel de chaux d'un acide particulier. Le liquide est séparé avec soin du précipité, privé de l'excès de chaux qu'il contient au moyen d'un courant de gaz carbonique, filtré et évaporé. Par le refroidissement, il se dépose alors du glycérate calcique, que l'on purifie par une ou deux cristallisations. Cette méthode est celle de Debus. Suivant Socoloff, il serait préférable de mêler la glycérine avec un grand excès d'acide azotique de 1,360 de densité, à la température ordinaire. L'oxydation se fait alors en quelques heures, avec grand dégagement de gaz ; des cristaux d'acide oxalique se séparent au bout de quelques jours, et le liquide on baignent ces cristaux renferme l'acide *glycérique*. On transforme cet acide en sel de chaux et l'on purifie le sel comme dans le procédé de M. Debus.

Pour extraire l'acide de son sel de chaux, Debus précipite la solution de ce dernier par une quantité d'acide oxalique exactement suffisante pour précipiter toute la chaux, et évapore au bain-marie le liquide filtré. Beilstein évapore le produit brut de l'action de l'acide azotique sur la glycérine dans une grande bassine à fond plat et au bain-marie ; il dissout le résidu dans une grande quantité d'eau et sature la liqueur par de l'oxyde ou du carbonate de plomb. Le liquide, filtré et convenablement évaporé, laisse de-