

CHAPITRE VII

ALCOOL TRIATOMIQUE : GLYCÉRINE. — CHLORHYDRINE. — ACÉTINE. — NITRO-GLYCÉRINE. — DYNAMITE. — STÉARINE. — MARGARINE. — OLÉINE. — LÉCITHINES. — CORPS GRAS NEUTRES. — BOUGIES STÉARIQUES. — SAVONS. — HOMOLOGUES DE LA GLYCÉRINE. — ALCOOL TÉTRATOMIQUE : ÉRYTHRINE. — ALCOOLS PENTATOMIQUES. — ALCOOLS HEXATOMIQUES.

ALCOOL TRIATOMIQUE. — GLYCÉRINE (C³H⁸O⁶...C³H⁸O⁵).

1448 Historique. — La glycérine a été découverte en 1779 par Scheele. Berthelot a montré que c'est un alcool triatomique C³H²(H²O²)³. Elle existe en grande quantité dans le commerce où on l'obtient comme *produit accessoire de la fabrication des bougies (1473)*. Elle est pure et n'a besoin que d'être concentrée quand elle a été obtenue par la saponification des corps gras au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

Scheele l'obtenait en chauffant de l'axonge avec de l'oxyde de plomb et de l'eau; il agitait sans cesse le mélange, jusqu'à ce que la graisse fût complètement saponifiée. On obtient ainsi un savon à base de plomb insoluble (*emplâtre simple*), et l'eau surnageante contient la glycérine avec un peu d'oxyde de plomb, que l'on précipite par un courant de gaz acide sulfhydrique. On filtre ensuite et on évapore.

SYNTHÈSE. — On en fait la synthèse en traitant le *tribromure d'allyle* par un sel d'argent et saponifiant l'éther obtenu.

1449. Usage de la glycérine. — La glycérine est employée pour le pansement des plaies, excoriations, dartres; elle agit comme calmant et siccatif. Mêlée à divers médicaments, elle remplace les cérats, les pommades et les huiles. On en emploie de grandes quantités pour masquer la verdeur des vins de qualité médiocre: on y ajoute de 1 à 3 pour 100 de glycérine; cela s'appelle *schééliser* les vins.

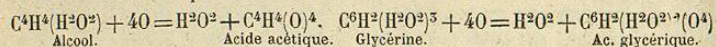
Elle est utilisée pour maintenir humide l'argile à modeler, les cuirs non tannés, les ciments, les mortiers, l'encollage des tisserands, etc.

1450. Propriétés physiques. — La glycérine est un liquide incolore, de consistance sirupeuse et de saveur sucrée. Sa densité à 15° est 1,264. Elle se solidifie au-dessous de 0°, et ne fond que vers 17°. Elle se dissout dans l'eau par l'agitation. Elle se mêle en toute proportion à l'alcool; elle est peu soluble dans l'éther. Elle distille vers 280°. Cette distillation, qui dans l'air est toujours accompagnée d'une décomposition partielle, se fait mieux dans le vide.

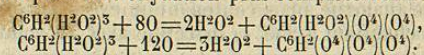
1451. Propriétés chimiques. — Soumise à l'action d'une température croissante, la glycérine se décompose en divers produits parmi lesquels figure l'*acroléine* C³H⁴O² (*aldéhyde allylique*), liquide d'une odeur irritante et d'une saveur brûlante qui prend à la gorge.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Sous l'action des corps oxydants, la glycérine devra fournir trois aldéhydes C³H²(H²O²)(H²O²)(O²), C³H²(H²O²)(O²)(O²), C³H²(O²)(O²)(O²), qui n'ont pas encore été obtenus.

ACIDE GLYCÉRIQUE. — Par oxydation à l'aide de l'acide azotique étendu et à la température ordinaire, on a l'acide *glycérique*; c'est une réaction semblable à celle que donne l'alcool ordinaire:



Le même acide se forme par l'action de l'air et de la mousse de platine. L'*acide glycérique* est un acide monobasique et un alcool diatomique: il contient encore deux fois H²O² susceptibles d'être remplacés par des acides monobasiques. Une oxydation plus complète donnerait:

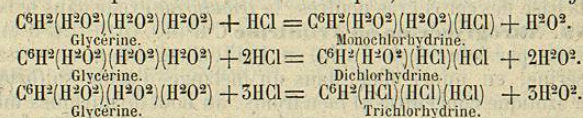


Aucun de ces deux acides n'a été encore obtenu à l'aide de la glycérine; l'acide C³H²(H²O²)(O⁴)(O⁴) est isomère de l'acide *tartrique*.

La combustion C³H⁸O⁶ + 140 = 3C²O⁴ + 4H²O² dégage 592,4.

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE.

1452. Éthers simples. — Chlorhydrines. — Les hydracides, en réagissant sur la glycérine, peuvent donner trois éthers: la *monochlorhydrine*, qui est éther simple et alcool diatomique; la *dichlorhydrine*, qui est éther simple et alcool monoatomique; enfin la *trichlorhydrine*:



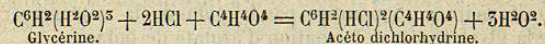
MONOCHLORHYDRINE. On l'obtient en saturant la glycérine de gaz acide chlorhydrique, et chauffant le liquide pendant 2 ou 5 jours à 100°.

DICHLORHYDRINE. On la prépare en chauffant 5 heures à 100°; la glycérine avec 12 ou 15 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant.

TRICHLORHYDRINE. On la prépare en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine.

1453. Glycéramine. C³H²(H²O²)(H²O²)(AzH³). La monochlorhydrine donne avec l'ammoniaque la *glycéramine*, monamine et alcool diatomique.

1454. Éthers mixtes. — En faisant agir sur la glycérine deux équiv. d'acide chlorhydrique et un équiv. d'un autre acide, comme l'acide acétique, on obtient un éther mixte, l'*acéto-dichlorhydrine*:



1455. Épichlorhydrine C³H²(H²O²)(HCl). — La dichlorhydrine C³H²(H²O²)(HCl)² traitée par la potasse, perd un équiv. d'acide chlorhydrique et donne l'*épichlorhydrine* (M. Reboul).

1456. Glycide C³H²(H²O²)(H²O²). — L'épichlorhydrine a été considérée comme l'éther chlorhydrique d'un alcool, le *glycide*; elle a été transformée par l'acétate de soude en *glycide acétique* qui, saponifié par la soude en présence de l'éther, a donné le *glycide* (M. Gegerfelt). L'épichlorhydrine, saponifiée par la baryte anhydre, donne également le *glycide* (E. Hanriot).

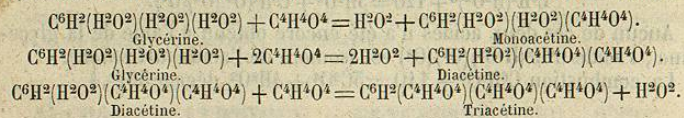
PROPRIÉTÉS. — Le glycide a pour densité, 1,165 à 0°, il bout vers 160°. Il se combine avec l'eau en redonnant la glycérine. Il se combine avec les acides monobasiques pour donner des éthers de la glycérine.

1457. Action des acides oxygénés. — Éthers composés de la glycérine. — Les éthers composés s'obtiennent comme les éthers simples, en chauffant l'acide et la glycérine en tubes scellés. La glycérine peut donner, avec les acides monobasiques, trois éthers composés:

1458. Acétines. — L'acide acétique forme, avec la glycérine, trois éthers: la *monoacétine*, dont la densité est 1,2; la *diacétine*, dont la

densité est 1,184 et qui bout à 280°, et la *triacéline*, dont la densité est 1,174 et qui bout à 268°.

On obtient la *monoacéline* en chauffant la glycérine avec de l'acide acétique pendant 114 heures à 100°. On a la *diacéline* en chauffant 3 heures à 200° un mélange analogue, mais contenant un excès d'acide. On prépare la *triacéline* en chauffant à 250° la diacéline avec 20 volumes d'acide :



La *monoacéline* est à la fois un *éther* et un *alcool diatomique*.

La *diacéline* est à la fois un *éther* et un *alcool monoatomique*.

La *triacéline* existe dans l'huile de fusain (*evonymus Europæus*).

On a des réactions analogues avec les acides butyrique, valérique, margarique, stéarique, etc. La *tristéarine*, la *trimargarine* et la *trioléine* forment la base des corps gras neutres; la *tributyryne* existe dans le beurre.

1459. Nitroglycérine ou Trinitrine $\text{C}^6\text{H}^2(\text{HO}, \text{AzO}^5)^5 \dots \text{C}^3\text{H}^5(\text{AzO}^5)^5$. Découverte par Sobrero, de Turin, en 1847; elle s'obtient en versant de la glycérine, en mince filet, dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés et bien froids; au bout de quelques minutes d'agitation, on verse le tout dans 20 fois son poids d'eau froide. La *nitroglycérine* se sépare et se réunit au fond du vase. On décante l'eau, et on lave la nitroglycérine jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide.

Pour obtenir de meilleurs résultats, et avec moins de dangers, on prépare : 1° un liquide *sulfoglycérique* en traitant la glycérine par 5 fois son poids d'acide sulfurique; 2° un liquide *sulfonitrique* en mêlant parties égales d'acides sulfurique et nitrique. On réunit ces deux liquides; il se produit lentement de la nitroglycérine sans élévation de température; on obtient 200 de nitroglycérine pour 100 de glycérine.

C'est un liquide huileux, jaunâtre, $d = 1,599$ à 18°, insoluble dans l'eau; il détone très violemment, par le choc ou sous l'influence de la chaleur, et quelquefois spontanément, ce qui en fait un corps très dangereux à manier. Saponifiée par la potasse, la nitroglycérine rend de la glycérine avec formation d'azotate de potasse.

1460. Dynamite. — La dynamite est un mélange de nitroglycérine et d'une matière inerte : le sable, la brique pilée, etc. 75 parties de nitroglycérine et 25 parties de brique pilée ou de terre siliceuse (*kieselguhr*) donnent une dynamite qui ne s'enflamme pas et qui ne détone pas en tombant. Elle détone par un choc violent et surtout par l'explosion d'une capsule fulminante. Elle a été inventée, en 1867, par M. A. Nobel, ingénieur suédois.

Sa grande vivacité d'action et sa propriété de détoner sous l'eau, la rendent particulièrement précieuse dans l'exploitation des roches très dures ou fissurées, et dans les travaux en terrains aquifères, où la poudre de mine ordinaire ne donne que des résultats insuffisants ou nuls.

Le transport de la dynamite ne présente guère plus de dangers que celui de poudre ordinaire. La fabrication de la nitroglycérine, qui lui sert de base, est seule d'une exécution délicate, et exige des ouvriers prudents et exercés. On obtient une dynamite très énergique en mélangeant la *glycérine* avec la *cellulose nitrique* ou *coton poudre*.

1461. Stéarine $\text{C}^8\text{H}^2(\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2)^5 \dots \text{C}^3\text{H}^5(\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2)^5$. — La stéarine naturelle est une *tristéarine*; elle existe dans la plupart des corps gras;

elle est abondante dans le suif de mouton. Pour l'isoler, on filtre du suif de mouton fondu, puis on comprime à la température de 25° environ; on additionne le résidu de son volume d'éther à chaud, puis on laisse refroidir; on comprime les cristaux; on recommence et on fait ainsi cristalliser plusieurs fois. La stéarine fond à 64°,2. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther à froid; elle est soluble dans l'éther bouillant. Les alcalis la dédoublent en glycérine et acide stéarique.

On obtient la *monostéarine* en chauffant parties égales d'acide stéarique et de glycérine en tube scellé, pendant 36 heures à 200°.

On obtient la *tristéarine* en chauffant la *monostéarine* avec 20 fois son poids d'acide stéarique en tube scellé pendant 3 heures à 270°.

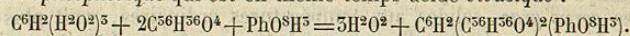
1462. Margarine ou palmitine $\text{C}^6\text{H}^2(\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2)^5 \dots \text{C}^3\text{H}^5(\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2)^5$. — La margarine naturelle est une trimargarine; elle existe dans la graisse humaine, l'huile d'olive. On comprime l'huile d'olive refroidie, on épaise le résidu par l'alcool bouillant et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther la partie insoluble dans l'alcool. Elle s'extrait de l'huile de palme soumise à froid à une forte pression; on l'appelle souvent *palmitine*.

La margarine fond à 61°. Elle présente le phénomène de la surfusion et se solidifie à 46°. La synthèse se réalise comme pour la stéarine.

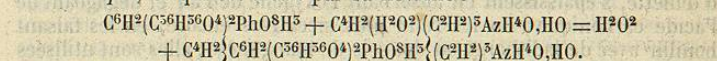
1463. Oléine $\text{C}^6\text{H}^2(\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2)^5 \dots \text{C}^3\text{H}^5(\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2)^5$. — L'oléine naturelle est une trioléine; elle existe dans presque tous les corps gras. Pour la préparer, on fige à 0° l'huile d'olive, mélange d'oléine et de margarine, et on sépare l'oléine restée liquide. L'oléine impure, ainsi obtenue, est soumise à un nouveau refroidissement qui détermine la solidification d'une nouvelle quantité de margarine. L'oléine restée liquide, est obtenue pure après plusieurs refroidissements et décantations.

Elle est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Les vapeurs nitreuses changent l'oléine en *élaïdine* isomère solide à 32°.

1464. Lécithines. — La glycérine forme avec 2 équivalents d'acide stéarique et un équivalent d'acide phosphorique tribasique, un *éther distéarinophosphorique* qui est en même temps acide *bibasique* :



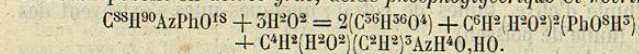
Ce composé se substituant à H^2O^2 dans la *névrine* (alcool amine dérivé du glycol et de la triméthylamine, **1728**) donne un éther qui est acide *monobasique*, et qui est *alcali* par sa névrine :



On a des *lécithines* analogues dérivées des acides margarique ou oléique.

Ces *lécithines* existent dans le *cerveau*, les *nerfs*, le *jaune d'œuf*, dans la *laitance* des carpes, dans le *sang*, dans le *lait*.

On obtient les *lécithines* en traitant le jaune d'œuf par l'éther, évaporant ensuite, et épuisant le résidu par l'alcool (M. Strecker). Ce sont des sphéroïdes à structure régulière, et qui, au microscope polarisant, montrent le phénomène optique de la croix. Sous l'influence des alcalis, elles se décomposent en *acides gras*, acide *phosphoglycérique* et *névrine* :



CORPS GRAS NEUTRES.

1465. Caractères généraux. — On nomme *corps gras* des matières neutres, onctueuses au toucher, et laissant sur le papier une

tache translucide qui ne disparaît pas sous l'influence de la chaleur.

1466. Constitution chimique des corps gras. — Les corps gras naturels sont généralement des mélanges de plusieurs principes immédiats, ainsi que l'a reconnu M. Chevreul en 1814; c'est ce qu'on peut constater facilement de la manière suivante : quand on refroidit de l'huile d'olive à 0°, on la voit se solidifier ; si alors on comprime la matière pâteuse entre des feuilles de papier buvard, on constate qu'elle se sépare en deux parties, l'une solide, composée de petites lamelles blanches et nacrées (*margarine*), l'autre liquide (*oléine*).

Les graisses, comprimées de la même façon, donnent de l'oléine liquide et une matière solide qui, traitée par l'éther, se dédouble en *margarine* soluble dans l'éther, et fusible à 47°, et en *stéarine* peu soluble dans l'éther, et ne fondant qu'à une température d'environ 64°, 7.

Ces principes immédiats sont des éthers de la glycérine, ainsi que l'a pressenti M. Chevreul en 1823. M. Berthelot a démontré depuis, par la synthèse, que les corps gras résultent de l'action de 3 équivalents d'acide sur 1 équivalent de glycérine :

Stéarine : $C^{18}H^{36}(C^{18}H^{36}O^4)^3$. Oléine : $C^{18}H^{32}(C^{18}H^{32}O^4)^3$. Margarine : $C^{18}H^{34}(C^{18}H^{34}O^4)^3$.

Les corps gras contiennent soit deux de ces principes immédiats, comme l'huile d'olive (28 de margarine et 72 d'oléine), soit trois comme le suif de mouton (20 d'oléine et 80 d'un mélange de stéarine et de margarine).

1467. Propriétés. — Les corps gras sont moins denses que l'eau. Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther et les essences.

Densité du suif.	0,900	Densité de l'huile d'œillette. . .	0,925
— de l'huile de colza.	0,915	— de lin.	0,935
— — d'olive.	0,917	— de la graisse de porc. . .	0,958

Ils s'altèrent peu à peu au contact de l'air; on dit qu'ils rancissent. — Ils ne sont pas volatils; ils se décomposent, à une température supérieure à 500°, en donnant des acides, de l'acroléine, des carbures de la formule C^2H^2 , de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Les *corps gras*, solides aux températures ordinaires, sont plus ou moins mous; on les appelle, suivant leur consistance, *beurre*, *graisse*, *suif*. Les corps gras liquides à la température ordinaire s'appellent *huiles*.

1468. Huiles. — Les huiles *siccatives*, comme celles de lin, de noix, d'œillette, s'épaississent en absorbant l'oxygène de l'air et dégageant de l'acide carbonique; on les rend plus siccatives encore, en les faisant bouillir avec de la litharge ou des sels de manganèse; elles sont utilisées pour la confection des vernis et des couleurs.

Les huiles *non siccatives*, comme l'huile d'olive, ne perdent pas leur limpidité en s'oxydant. L'acide hypoazotique les change en une masse solide, par la transformation de l'oléine en une substance isomère solide, l'*élaïdine*. L'acide hypoazotique ne solidifie pas les huiles siccatives.

L'huile d'olive bien pure (huile vierge) est comestible. — L'huile d'olive ordinaire et celle de colza servent pour l'éclairage.

1469. Extraction. — Les huiles s'extrait généralement des végétaux (huile d'olive, huiles de colza); quelques-unes s'extrait des animaux (huile de poisson).

On extrait les huiles fluides employées comme aliment ou médicament (huiles d'olive, d'amande, d'œillette, etc.), en soumettant à l'action d'une presse, à froid, les graines oléagineuses préalablement broyées. Lorsque les huiles sont concrètes (huiles de cacao, de laurier, de palme), on

comprime les graines écrasées entre des plaques métalliques chaudes, ou on les fait bouillir avec de l'eau; l'huile sort des cellules et se rassemble à la surface du liquide, où elle se fige en se refroidissant.

Pour les huiles qui servent à l'éclairage (huiles de lin, de colza, de navette, etc.), après avoir écrasé les grames, on les comprime une première fois à froid, pour en retirer une huile pure, puis on les écrase de nouveau et on les torréfie à 50° ou 60°, sur des plaques de tôle, pour coaguler l'albumine et les mucilages qui s'opposent à l'écoulement de l'huile; on les comprime ensuite entre des plaques chaudes.

1470. Purification. — L'huile ainsi extraite retient quelques mucilages qui la font rancir et brûler mal; on l'épure par le procédé Thénard, c'est-à-dire en battant l'huile avec 2 ou 3 pour 100 d'acide sulfurique, qui charbonne et précipite le mucilage. Au bout de 24 heures, on agite l'huile avec 25 pour 100 d'eau qui dissout l'acide, et on laisse reposer pendant 3 jours; puis on décante la couche supérieure d'huile épurée.

1471. Suif. — Le suif est formé par les graisses des herbivores (moutons, bœufs); cette graisse est contenue dans de petites cellules de matières azotées, susceptibles de fermenter. Pour les séparer, on chauffe le suif; la graisse se dilate, les cellules se contractent, il y a rupture, et en filtrant sur des toiles, on fait écouler le suif; les débris des cellules restent. Le suif constitue la matière première de la fabrication des *chandelles*: on le fond au bain-marie, puis on le coule dans des moules légèrement coniques, dans l'axe desquels on tend une mèche de coton.

L'*axonge*, employé en pharmacie, est de la graisse de porc fondue ¹.

BOUGIES STÉARIQUES.

1472. Fabrication des bougies. — L'industrie des bougies stéariques a son origine dans les recherches de M. Chevreul et de Gay-Lussac sur les corps gras. Elle constitue un progrès important sur l'éclairage par la chandelle de suif qui, indépendamment de son odeur désagréable et de la fumée, avait l'inconvénient de ne donner qu'une lumière rougeâtre. L'acide stéarique qui doit former la bougie, est extrait du suif de bœuf. Le suif de mouton, plus dur et d'un prix plus élevé, est réservé pour les chandelles.

1473. Saponification. — Les principes immédiats des corps gras neutres étant des éthers composés, se dédoublent à une température élevée, sous l'influence de l'eau, en deux substances: l'une, acide (*acide gras*), et l'autre neutre (*glycérine*), qui n'y existaient pas toutes formées, mais qui n'avaient besoin, pour se régénérer, que de fixer les éléments de l'eau. — La séparation se fait à une température moins élevée, quand on fait intervenir une base énergique capable de s'unir à l'acide, ou un acide fort comme l'acide sulfurique qui forme, avec la glycérine, l'acide *sulfoglycérique*. De là trois procédés différents pour produire ce dédoublement, cette *saponification*, du corps gras en acide gras et en glycérine.

1474. 1° Saponification par la chaux. — Le suif est d'abord fondu dans une grande cuve en bois (fig. 435) contenant de l'eau chauffée par la vapeur. Quand la fusion est complète, on y ajoute de la chaux délayée dans

1. Les matières grasses que l'on trouve dans les végétaux se trouvent surtout dans les cellules de la graine; elles paraissent destinées à fournir de la chaleur, par leur oxydation, au moment de la germination.

Dans les animaux, les corps gras sont surtout dans les cellules du tissu adipeux, sous la peau et à la surface des reins, du cœur, des intestins; ce sont des réservoirs qui, par leur combustion, entretiennent la chaleur animale, quand les aliments ordinaires font défaut. Tous les aliments complets contiennent des corps gras qui facilitent la digestion et l'assimilation des matières albuminoïdes. De là l'usage d'assaisonner les substances pauvres en matières grasses, avec du lard, du beurre ou de l'huile, suivant les climats.

l'eau (15 kilog. de chaux pour 1005 kilog. de suif) et on agite toute la masse. La chaux dédouble les corps gras en glycérine qui se dissout dans l'eau et en acides gras qui forment des stéarate, margarate et oléate de chaux insolubles. On soutire le liquide qui contient la glycérine et on recueille le *savon calcaire*.

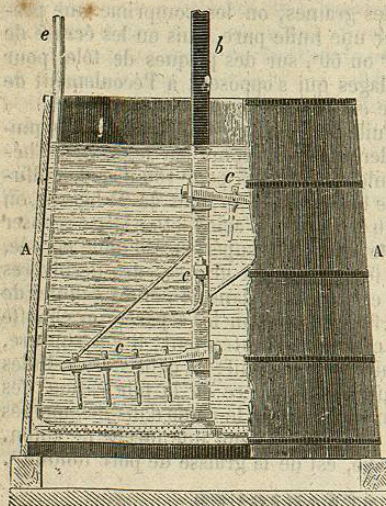


Fig. 455. — Saponification de la graisse de bœuf par la chaux.

oléique, on enveloppe la masse d'une grosse toile, et on la soumet à l'action d'une presse hydraulique, d'abord à froid, puis à chaud. On obtient finalement un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique. Ces acides sont refondus et purifiés par plusieurs lavages à l'eau bouillante légèrement acidulée, puis à l'eau pure. Quant à l'acide oléique, résidu de l'opération, il peut être utilisé pour la fabrication du savon (1486).

1476. 2° Saponification par l'acide sulfurique. — M. Chevreul a démontré que l'acide sulfurique concentré dédouble les corps gras neutres en acides gras et glycérine. D'après M. Fremy, il se forme, pendant la réaction, des combinaisons de l'acide sulfurique avec la glycérine et avec les acides gras. Les acides *sulfostéarique*, *sulfomargarique*, *sulfoléique* et *sulfoglycérique* ainsi formés se dédoublent, sous l'influence de l'eau bouillante, en glycérine et en acide gras libre.

1477. 3° Saponification sulfurique avec distillation des acides gras par la vapeur d'eau. — En combinant la saponification sulfurique avec la distillation, sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée, conseillée en 1841 par Dubrunfaut, on a la méthode suivie actuellement dans la plupart des usines. La saponification est d'abord effectuée par 5 à 4 pour 100 d'acide sulfurique concentré à la température de 115° maintenue pendant 20 minutes. On soumet ensuite à l'ébullition pendant 5 à 6 heures, avec de l'acide sulfurique étendu marquant 50 à 55°. Les acides gras sont lavés à l'eau bouillante, puis séchés à une douce chaleur. On les fait arriver ensuite par les tubes *b, b* dans un alambic *B* de forme elliptique (fig. 456) maintenu à 200° et pouvant recevoir 1000 à 1200 kilogrammes de matière. La distillation est déterminée par l'arrivée au fond du liquide d'un jet de vapeur surchauffée à 350° environ dans le serpentin en fer doux *a*, qui est logé dans le fourneau *A*. Les produits de la distillation, vapeur d'eau et acides gras,

Ce savon pulvérisé est mis en suspension dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique marquant 25° Baumé, et contenue dans une cuve semblable à la précédente. Sous l'influence d'une douce chaleur, l'acide sulfurique s'empare de la chaux pour former du sulfate de chaux insoluble; les acides gras, devenus libres, forment une couche huileuse à la surface du liquide. Cette couche est lavée à l'eau acidulée, puis à l'eau pure. On la coule en pains.

M. de Milly a perfectionné ce procédé en opérant la saponification en vases clos, dans des autoclaves, à la température de 172°, maintenue pendant quatre heures. Il suffit alors de 2,5 de chaux pour 100 de suif; la quantité d'acide sulfurique à employer est par cela même considérablement réduite.

1475. Séparation des acides solides. — On a obtenu, dans cette opération, un mélange de trois acides gras. Pour se débarrasser de l'acide

vont se condenser dans un serpentin *E* entouré d'eau à 50° environ. Ce procédé donne plus d'acides solides que la saponification calcaire, par suite de la formation d'acide *oléique* solide, résultant de l'action de l'acide sulfureux sur l'acide oléique, mais le produit est plus fusible. La redistillation des acides gras bruts dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, donne de petites quantités des acides : acétique, propionique, butyrique et caprylique.

1478. Moulage des bougies. — On coule les acides fondus dans un

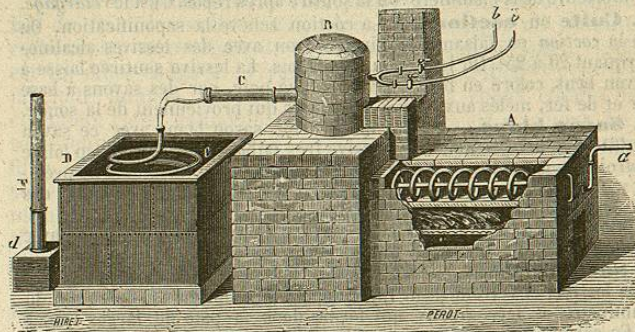


Fig. 456. — Distillation des acides.



Fig. 457. — Moule des bougies.

large entonnoir, d'où ils passent dans les moules (fig. 457), qui portent chacun dans leur axe une mèche de coton tressée, qu'on a eu la précaution de tremper dans une dissolution faible d'acide borique. Grâce au tressage, la mèche se recourbe dans la flamme, et va se consumer au contact de l'air; les cendres forment avec l'acide borique un verre fusible, de sorte que la bougie se mouche d'elle-même. Les bougies, retirées des moules, sont blanchies par une exposition à la lumière, et à l'air humide.

SAVONS.

1479. Composition. — Les savons sont obtenus en saponifiant les corps gras par des bases puissantes; ce sont de véritables sels : oléates, margarates et stéarates. On emploie surtout pour cette fabrication, dans le midi de la France, l'huile d'olive de qualité inférieure, ainsi que les huiles d'arachide et de sésame. Depuis quelques années, on fabrique beaucoup de savon en combinant la soude avec l'acide oléique, qu'on obtient comme produit secondaire dans la fabrication des bougies.

Les savons à base de potasse et de soude sont seuls solubles; ils constituent les savons ordinaires. — Les savons *mous* sont à base de potasse, les savons *durs* sont à base de soude.

Les acides décomposent les savons et s'emparent de la base.

Les sels, autres que ceux de *potasse* ou de *soude*, décomposent les savons solubles, en donnant par double décomposition un *savon insoluble*; ainsi l'eau de puits, chargée de sulfate de chaux, donne du sulfate de soude et un précipité de *stéarate de chaux*; c'est ce qui la rend impropre au savonnage.

1480. Fabrication des savons. — Pour faire les savons durs, on emploie des lessives de soude, rendues caustiques par la chaux.

1481. Empâtage. — Les lessives faibles, à 40° B., sont portées à l'ébullition; on y introduit de l'huile d'olive, mêlée d'un cinquième environ d'huile de lin, d'oïlette, d'arachide ou de sésame. La saponification commence peu à peu, et on brasse continuellement. On fait bouillir 4 ou 5 heures, puis on ajoute de la lessive à 20° en agitant 10 minutes; la masse devient bien homogène; cette opération constitue l'*empâtage*.

1482. Reclargage. — Pour achever la saponification, ce qui exige des lessives concentrées, il faut enlever les lessives faibles et usées qui forment avec le savon un mélange homogène. On y réussit en profitant de la propriété que possède le sel marin de séparer complètement le savon de ses dissolutions aqueuses. On ajoute à la pâte savonneuse des lessives contenant 50 à 40 pour 100 de sel marin, et on agite la masse de bas en haut. La pâte homogène se transforme alors en grumeaux qui viennent à la surface; la lessive faible occupe la partie inférieure de la chaudière: on la soutire après repos. C'est le *reclargage*.

1483. Cuite ou coction. — La coction achève la saponification. On procède à la *coction* en faisant bouillir le savon avec des lessives alcalino-salées marquant 20 à 25°. On les renouvelle 4 fois. La lessive soutirée laisse à sec le savon brut, coloré en bleu foncé, presque noir, par des savons à base d'alumine et de fer, mêlés aux autres impuretés qui proviennent de la soude.

1484. Savon blanc. — Pour obtenir du savon blanc avec ce savon brut, il suffit de le délayer dans une lessive très faible et chaude, qu'on laisse ensuite refroidir lentement. Le savon alumino-ferrugineux insoluble se précipite, et la pâte parfaitement blanche, qui surnage, peut être coulée dans des moules. Il contient environ 45 pour 100 d'eau.

Les savons de toilette se font comme les savons blancs ordinaires, mais avec des matières plus pures. On les aromatise par des essences.

1485. Savon marbré. — En délayant le savon brut dans une petite quantité de lessive, et refroidissant rapidement, on empêche la séparation du savon alumineux et ferrugineux qui forme dans la pâte de larges veines bleuâtres. Ce savon est préféré au savon blanc, parce qu'il retient moins d'eau.

1486. Savon unicolore. — Ce savon s'obtient avec la soude et l'acide oléique, seul ou mélangé avec les huiles de palme, de coco, de sésame, les suifs d'os et les graisses de toutes sortes. Il ne contient que 20 à 25 pour 100 d'eau.

1487. Savon noir, savon vert. — Le savon noir est un *savon mou*, qu'on prépare dans le Nord avec la potasse et des huiles de chènevis, de lin ou de colza. Il renferme toujours un excès d'alcali et toutes les impuretés apportées par les huiles de qualité inférieure employées à sa fabrication.

Ces savons, préparés avec des huiles jaunes, sont *verts* lorsqu'on les colore avec un peu de sulfate d'indigo; ils sont *noirs* quand on les colore par du sulfate de cuivre et du tannin ou du campêche.

1488. Essai des savons. — Un bon savon doit se dissoudre dans l'alcool bouillant sans laisser plus de 1 pour 100 de résidu. S'il y a un résidu notable, c'est que le savon a été fraudé, généralement par de la craie, du sable, du talc, du sulfate de baryte ou des fécules.

Dosage de l'eau. — 10 grammes de savon en minces copeaux sont placés à l'étuve dans une capsule tarée, et chauffés graduellement jusqu'à 110°; la perte donne le poids de l'eau.

Dosage des acides gras. — On met 10 grammes de savon avec de l'eau distillée dans une capsule; on chauffe et on sature peu à peu les alcalis par l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que la liqueur reste acide. Les acides gras surnagent; on ajoute alors 10 grammes d'acide stéarique sec, et, après quelques minutes d'ébullition, on laisse refroidir. Les acides gras se solidifient, on décante le liquide, on sèche les acides gras à 110° et on pèse.

Dosage des alcalis. — On dissout 10 grammes de savon et on décompose par l'acide sulfurique titré, comme dans les essais alcalimétriques ordinaires.

Composition des savons.			
	Acides gras.	Alcali.	Eau.
Savon marbré de Marseille.	60 à 64	6,0	54 à 50
— blanc de Marseille.	50,0	4,5	43,5
— unicolore d'Elbeuf.	67,7	7,8	26,5
— vert de Picardie.	41,0	9,0	50,0

1489. Emplâtres. — On appelle ainsi des savons à base de plomb. L'emplâtre simple s'obtient en chauffant ensemble poids égaux d'huile d'olive, d'axonge, de litharge et le double d'eau. La glycérine reste en dissolution dans l'eau; le savon se prend en masse grisâtre qui durcit en se refroidissant.

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES.

1490. Érythrite $C^8H^{12}(H^2O)^4 \dots CH^2OH-CH^2OH-CH^2OH-CH^2OH$. — L'érythrite, découverte en 1845 par Stenhouse dans les produits de dédoublement de l'érythrine (principe contenu dans certains lichens), est un alcool tétratomique (M. de Luynes); M. Lamy l'a trouvé dans le protococcus.

1491. Préparation. — Pour préparer l'érythrite, on épuise par un lait de chaux le *rocella montagnei*, on filtre, et, par un courant d'acide carbonique, on précipite de la liqueur le composé appelé érythrine qui est un éther composé: l'érythrite diorsellique $C^8H^{12}(H^2O)^2(C^{16}H^{18}O^8)^2$. Le précipité humide, décomposé à 150° par la chaux éteinte dans une chaudière close, donne de l'érythrite et de l'acide orsellique. Ce dernier se décompose à son tour en *orcine* $C^{14}H^{20}O^4$ et en acide carbonique. On filtre la liqueur chaude, l'orcine cristallise d'abord; on concentre ensuite et on obtient un mélange d'*orcine* et d'érythrite. En traitant ce mélange par l'éther, on dissout l'orcine et on laisse l'érythrite. L'érythrite redissout dans l'eau bouillante, à laquelle on ajoute 1/3 de vol. d'alcool, donne par refroidissement l'érythrite cristallisée.

1492. Propriétés. — L'érythrite cristallise en prismes à base carrée, très solubles dans l'eau. Elle fond à 120°.

Elle absorbe l'oxygène sous l'influence de la mousse de platine et donne l'acide érythrique $C^8H^{12}(H^2O)^2 + O^2 = H^2O^2 + C^8H^{12}(H^2O)^2(O^2)$.

L'érythrite chauffée à 250° avec les acides organiques donne des éthers composés, parmi lesquels M. Berthelot a étudié l'érythrite tétrabenzoiïque, l'érythrite tétranitrique et l'érythrite diorsellique.



ALCOOLS PENTATOMIQUES.

La *pinite* et la *quercite* sont des alcools pentatomiques (M. Berthelot).

1493. Pinite $C^{12}H^{20}O^{10} \dots C^6H^{12}O^5$. — La *pinite*, sécrétée par le *pinus Lambertiana*, est très soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool; elle forme des éthers avec les acides.

1494. Quercite. — C'est un principe sucré contenu dans le *gland de chêne*; elle fond vers 250°; chauffée avec les acides stéarique ou benzoïque, entre 200 et 250°, elle forme des éthers neutres (M. Berthelot, M. Prunier).

ALCOOLS HEXATOMIQUES.

La mannite et la dulcité ont pour formule $C^{12}H^{24}O^{12} \dots C^6H^{12}O^6$.

1495. Mannite $C^{12}H^{24}(H^2O)^6 \dots C^6H^{12}(OH)^6$. — La mannite, découverte par Proust en 1806, constitue la plus grande partie de la manne sécrétée, dans le midi de l'Europe, par le *fraxinus ornus* et le *fraxinus rotundifolia*; elle a été trouvée dans un très grand nombre de végétaux.

Pour l'obtenir pure, on dissout la manne dans la moitié de son poids d'eau distillée, on y ajoute du blanc d'œuf et on fait bouillir, puis on passe à travers une chausse de laine. La liqueur se prend en masse par refroidissement; on comprime les cristaux, puis on les délaye dans une petite quantité d'eau froide, et on comprime de nouveau. On dissout enfin dans l'eau bouillante, mêlée de noir animal, et on filtre. La mannite cristallise pure.

La mannite résulte également de l'hydrogénation de la *glucose* par l'eau et l'amalgame de sodium: $C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}$.

1496. Propriétés. — La mannite cristallise en prisme rhomboïdal

droits, doués d'un éclat soyeux. Elle fond de 160 à 165° et ne se solidifie que vers 140°. Elle se dissout dans 6,5 d'eau froide; elle est soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther. Elle a un faible pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -0,15$ (G. Bouchardat).

A 200°, elle perd 2 équiv. d'eau et se change en *mannitane* $C^{12}H^{12}O^{10}$

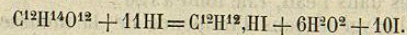
MANNITOSE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^5(O^2) \dots C^6H^{12}O^6$. Sous l'influence de l'air et du noir de platine, la mannite absorbe de l'oxygène et fournit d'abord l'*aldéhyde mannitique* ou *mannitose* isomère du glucose, et qui est à la fois aldéhyde et alcool pentatomique.

ACIDE MANNITIQUE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^5(O^4) \dots C^6O^{12}O^7$. — Une oxydation prolongée donne l'acide *mannitique* acide monobasique et alcool pentatomique.

ACIDE SACCHARIQUE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^4(O^4)(O^4) \dots C^6H^{10}O^8$. — L'acide nitrique étendu transforme la mannite en *acide saccharique*, acide *bibasique* et alcool tétratomique, déliquescent, très soluble dans l'alcool. Si l'acide est concentré, on obtient l'acide oxalique.

On ne connaît pas encore les autres aldéhydes et les autres acides qui peuvent dériver de la mannite.

Chauffée avec l'acide iodhydrique concentré, elle se réduit et donne de l'iodhydrate d'hexylène :



Chauffée avec les acides en tubes scellés, la mannite et la manitane donne des *éthers*. Ces éthers sont doués de pouvoir rotatoire.

1497. Mannite hexanitrique $C^{12}H^2(HO, AzO^3)^6 \dots C^6H^8(AzO^3)^6$. — Cet éther se prépare en dissolvant peu à peu 10^{gr} de mannite dans un mélange de 45^{gr} d'acide nitrique concentré et de 100^{gr} d'acide sulfurique :

On laisse en contact pendant un quart d'heure, puis on verse le mélange dans une grande quantité d'eau. La nitromannite se précipite; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther; elle constitue des aiguilles soyeuses fusibles à 70°. La nitromannite détone par la chaleur; elle détone également avec grande violence par le choc.

1498. Dulcité $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^6 \dots C^6H^8(OH)^6$. — La dulcité s'extrait d'une manne provenant de Madagascar. Il suffit de dissoudre cette manne dans l'eau bouillante; elle cristallise par refroidissement en prismes rhomboïdaux obliques. La dulcité a été retirée aussi du *melampyrum nemorosum*. On l'obtient par l'action de l'eau et de l'amalgame de sodium sur la galactose, et sur le sucre de lait. Sa densité est 1,47. Elle fond à 182°.

Chauffée vers 200°, elle perd 2 équiv. d'eau et se change en *dulcitane*.

ACIDE MUCIQUE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^4(O^4)(O^4) \dots C^6H^{10}O^8$. — La dulcité, sous l'influence de l'acide nitrique, donne de l'acide *mucique*, isomère de l'acide *saccharique*, que donne la mannite dans les mêmes conditions. L'acide mucique est une poudre cristalline peu soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool.

La *dulcité* et la *dulcitane* forment avec les acides des éthers composés, comme la *mannite* et la *mannitane*. La dulcité monochlorhydrique donne avec l'ammoniaque la *dulcitamine* $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^3(AzH^3)$, qui est à la fois une monamine primaire et un alcool pentatomique (M. G. Bouchardat).

1499. Perscité. — Le fruit de l'avocatier (*laurus persea*) contient un isomère de la dulcité et de la mannite, la *perscité* fusible à 184°, très soluble dans l'eau chaude, dénuée de pouvoir rotatoire, ne subissant pas la fermentation alcoolique, et donnant avec l'acide azotique bouillant, de l'acide oxalique, sans acide mucique (MM. Müntz et V. Marcano).

CHAPITRE VIII

PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS. — PHÉNOLS MONOATOMIQUES. — ACIDE PHÉNIQUE. — ACIDE PICRIQUE. — CRÉSOLS. — NAPHTOL. — PHÉNOLS DIATOMIQUES. — PYROCATÉCHINE. — RÉSORCINE. — HYDROQUINONE. — ORCINE. — PHÉNOLS TRIATOMIQUES. — PYROGALLOLS. — PHLOROGLUCINE. — PHÉNOLS A FONCTION MIXTE : SALIGÉNINE. — ALCOOL ANISIQUE. — EUGÉNOL. — ALCOOL VANILLIQUE.

1500. Fonction des phénols. — Les phénols sont des corps ayant une fonction spéciale, intermédiaire entre celle des alcools et celle des acides. En effet, ils se rattachent aux alcools par la propriété de former avec les acides des éthers neutres, et avec l'ammoniaque une ammoniacque composée; ils s'en distinguent en ce qu'ils donnent lieu à des phénomènes de substitution avec le chlore, le brome et l'iode. Avec l'acide azotique, ils donnent des dérivés nitrés, ayant les propriétés des acides, au lieu de donner un éther nitrique neutre. Par oxydation, les phénols ne donnent pas d'acide correspondant. On connaît des phénols *monoatomiques*, *diatomiques* et *triatomiques*.

PHÉNOLS MONOATOMIQUES DE LA FORMULE $C^2H^{2n-6}O^2$.

Phénols.	Ébullition.	Phénols.	Ébullition.
Phénol.	$C^6H^6O^2 \dots C^6H^5OH$ 186°	Xylénol. $C^8H^{10}O^2 \dots C^8H^9OH$	213°,5
Crésol.	$C^8H^8O^2 \dots C^8H^7OH$ 195°	Cuménol. $C^9H^{12}O^2 \dots C^9H^{11}OH$	

1501. Phénol ou acide phénique. ($C^6H^6O^2 \dots C^6H^5OH$). — Ce corps diffère de la benzine $C^6H^4(H^2)$ par la substitution de H^2O^2 à H^2 comme l'alcool méthylique $C^2H^2(H^2O^2)$ diffère du méthane $C^2H^2(H^2)$. Il a été découvert dans le goudron de houille par Runge, qui l'appelait *acide carbolique*, parce qu'il se combine avec les bases. Laurent montra qu'il se comporte comme un alcool : avec les acides, il donne des éthers composés, et avec l'ammoniaque il donne une amine, l'*aniline*.

EXTRACTION. — Le phénol s'extrait des huiles du goudron qui passent entre 150° et 200° (1323 note). On débarrasse d'abord ces huiles des alcaloïdes par l'acide sulfurique, puis on les traite par la soude concentrée, dans des chaudières munies d'agitateur, et chauffées par la vapeur. La solution ainsi obtenue, traitée par un acide, donne le phénol, qui se sépare en liquide huileux. On le lave, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium, et on le rectifie.

Le liquide refroidi à -10° donne des cristaux que l'on égoutte.

SYNTHÈSE. — On peut obtenir le phénol à l'aide de la benzine qui, chauffée avec de l'acide sulfurique monohydraté et en excès à 110°, donne l'acide *phénylsulfureux* (1323). On sature la liqueur par la baryte, qui précipite l'excès d'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et donne du *phénylsulfite de baryte* soluble. On ajoute ensuite du sulfate de potasse qui donne un nouveau précipité de sulfate de baryte, en transformant le *phénylsulfite de baryte* en *phénylsulfite de potasse*. Le *phénylsulfite de potasse*, fondu avec 5 fois son poids de potasse ou d'un mélange de potasse et de soude, donne du sulfite de potasse et du *phénol potassé* $C^6H^4(KHO^2)$. On reprend la masse par l'eau; on y ajoute de l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de potassium et le phénol se sépare.