

# TRAVAUX PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ.

---

Ind. bibl. [541.12].

## Observations sur l'action détersive des solutions de savon,

par W. SPRING.

(Communiqué à la Rédaction le 28 novembre 1909).

### INTRODUCTION.

On a cherché depuis longtemps à s'expliquer le pouvoir détersif des solutions de savon, c'est-à-dire la faculté qu'elles possèdent d'enlever les souillures. Il n'entre pas dans le cadre de cette communication de rappeler en détail les diverses explications qui ont été proposées. Celles-ci se trouvent rassemblées et discutées dans des ouvrages ou dans des articles spéciaux bien connus, traitant des savons et de leurs propriétés. Je me bornerai à emprunter à ces explications ce qui est nécessaire pour justifier la raison d'être du présent travail. On remarquera, à ce propos, que ces explications ont presque toutes, sinon toutes, un point de départ qui manque de la simplicité que réclame une vérification expérimentale directe et que, dès lors, elles n'ont pu fournir qu'une solution provisoire. En fait, elles envisagent les souillures que le savon emporte comme un *enduit* formé par le mélange de substances grasses avec des particules solides de diverse nature et elles se préoccupent, avant tout, de trouver comment se liquéfient, ou se résolvent, les corps gras dans les solutions de savon ; l'enlèvement des particules solides par les flots de liquide et par l'écume du savon ne paraît, ensuite, que secondaire.

CHEVREUL a formulé, le premier, une explication de ce genre. Dans ses mémorables études sur les corps gras, il avait remarqué que les savons se décomposaient, au contact de l'eau, en *sels acides* de solubilité moindre et en *alcali libre* ou *savons basiques*. Il vit dans ce fait l'explication tant cherchée de l'action détersive du savon. D'après lui, l'alcali résultant de la décomposition du savon dissoudrait les substances grasses par saponification et les particules

dégraissées se trouveraient ensuite enrobées dans les *savons acides*, de sorte qu'elles seraient empêchées de se fixer de nouveau sur les objets.

Il n'est pas difficile de voir que cette explication est fautive ; elle constitue même un *cercle vicieux*. En effet, si la *masse active* de l'eau est suffisante pour dissocier le savon, pourquoi ne s'oppose-t-elle pas aussi à la saponification des corps gras ? Si l'on tient compte, d'autre part, que la proportion du savon dissocié par l'eau est extrêmement faible et que la saponification appartient aux phénomènes chimiques les plus lents, on ne comprend pas que le lavage s'effectue en quelques instants ; encore moins comprend-on qu'il se fait mieux dans une solution plus concentrée de savon, solution qui est cependant moins *dissociée* qu'une autre plus étendue.

D'autres remarques pourraient encore être faites, mais il est inutile d'insister, la théorie de CHEVREUL n'étant plus admise. Une explication plutôt mécanique, et qui n'est pas exempte d'une certaine fantaisie, a été proposée par W.-S. JEVONS (1). L'auteur admet, en somme, que l'addition de savon à l'eau augmente la tension superficielle et rend le *mouvement brownien* des particules suspendues plus intense. Ces particules se précipiteraient avec force sur celles qui adhèrent aux objets, les ébranleraient et les emporteraient. Presque toutes les substances solubles dans l'eau auraient la propriété d'enrayer ce mouvement ; c'est pourquoi, dit JEVONS, l'eau distillée et l'eau de pluie conviennent le mieux pour le lavage. Il est inutile de nous arrêter devant cette explication qui fait trop bon marché de la *dureté* de certaines eaux. Plus tard, H.-W. HILLGER (2) a pensé qu'il fallait chercher la raison du pouvoir détersif du savon dans la faculté qu'il a d'*émulsionner* les graisses. Les solutions de savon ont le pouvoir de mouiller les tissus huileux, de les rendre plus mous et ainsi de faciliter l'élimination des particules solides. Les émulsions de savon avaient déjà fait l'objet d'une étude de la part de F.-G. DONNAN (3), qui a donné la raison de leur stabilité et fait ressortir leur affinité avec les écumes.

Il a quelques années, R. FALK (4) a donné une théorie physico-

(1) *Chem. Zeit.*, 1878, 2, p. 457.

(2) *Journal Am. Chem. Society*, 1908, 25, p. 511.

(3) *Zeitschrift f. phys. Chemie*, 1899, 31, p. 42.

(4) *Zeitschrift f. Electrochemie*, 1904, 10, p. 834.

chimique qui est intéressante parce qu'elle tient compte aussi des solutions dans l'alcool qui, comme on sait, n'ont pas la puissance des solutions aqueuses. Selon l'auteur, il y aurait lieu de considérer deux phases dans le nettoyage : la première serait caractérisée par la concentration du savon sur l'objet, ce qui dissoudrait le corps gras, et la seconde par l'élimination des souillures à la suite de la production de l'*écume* et de l'action du *rinçage*. Le point fondamental de la première phase serait la mise en activité du *pouvoir adhésif* que possède le savon en solution. Grâce à sa puissance de s'étaler, la solution de savon pénétrerait dans tous les interstices des objets. Elle gonflerait les gelées ou les mucilages et causerait le départ des particules qui s'y trouvent emprisonnées. Les solutions de savon dans l'alcool, jouissant de la faculté de *mouiller*, agiraient au premier abord comme les solutions aqueuses ; mais elles n'ont pas, comme l'eau, la propriété de gonfler les cuticules ; elles les contractent, au contraire, et les durcissent. De plus, elles ne donnent pas une écume si persistante. En suite de ces faits, le nettoyage à l'alcool doit être moins facile que le nettoyage à l'eau. La seconde phase du nettoyage à l'eau commence avec la formation de l'*écume*. Les particules solides trouvent dans celle-ci un véhicule qui les emporte ; par suite de l'état de leur tension superficielle, elles enrobent les particules et les enlèvent.

Enfin, rappelons encore que KNAPP (5) attribue l'action détersive du savon *au grand pouvoir de mouiller* tous les corps que possèdent ses solutions à un degré plus élevé que les autres liquides. La dissolution des corps gras exige, naturellement, un contact parfait entre le *solvant* et le corps à dissoudre. L'eau de savon imprègne facilement les tissus, elle se glisse entre les fibres et les souillures, et emporte celles-ci.

On le voit, les auteurs de ces diverses explications paraissent avoir envisagé surtout l'action des solutions de savon sur les corps gras et regardé le problème du nettoyage comme résolu, à partir du moment où la dissolution du corps gras pouvait être admise. En un mot, ils ont traité de pair deux points dont l'examen devait plutôt avoir lieu successivement. En effet, le pouvoir détersif du savon s'exerce énergiquement aussi en l'absence de tout corps gras. Pour se convaincre de la chose, il suffit d'enduire la peau,

(5) *Lehrbuch der chem. Technologie*, I, pp. 625 et suiv

préalablement lavée à l'alcool, d'une poudre fine de peroxyde de manganèse ou de sanguine et de constater la facilité avec laquelle le nettoyage se fait à l'aide d'eau de savon, tandis que l'eau pure ne produit qu'un effet très imparfait.

J'ai donc pensé que la question valait d'être examinée de nouveau, mais en la limitant nettement, cette fois, à l'action des solutions de savon sur les particules de corps solides absolument privées de corps gras.

J'ai mis en œuvre, d'abord, des poudres de *carbone fin et pur* (noir de fumée lavé), parce que c'est le carbone qui se rencontre le plus fréquemment dans les matières salissantes ; il est, en effet, l'un des constituants des fumées qui souillent l'air des villes. Ensuite, j'ai fait usage d'*oxyde de fer*, d'*argile* et d'*acide silicique*, ces matières se trouvant aussi dans les souillures communes.

## CHAPITRE I.

### *Les solutions de savon et le noir de fumée.*

Pour faciliter l'exposé des expériences, je crois utile de faire connaître, dès maintenant, le résultat obtenu, c'est-à-dire l'explication nouvelle du pouvoir détersif du savon que je me permets de proposer ; de cette façon, on n'aura aucune peine à s'orienter dans les essais dont il sera fait mention ensuite.

L'action du savon s'explique par les faits suivants :

1° Le carbone (noir de fumée) hâte la décomposition d'une solution fraîche de savon dans l'eau ; il provoque, ou facilite, la formation d'un sel acide avec lequel il s'agglutine en formant une véritable combinaison d'*adsorption*. Celle-ci résiste à l'action de l'eau en excès, en ce sens qu'elle n'abandonne pas le savon acide.

Cette combinaison du savon-acide avec le carbone n'est pas une combinaison stœchiométrique, mais une combinaison comme il s'en fait entre matières colloïdales. On peut la comparer à la combinaison que forme l'argent colloïdal avec le chlorure d'argent (le *photohaloïde*), étudiée surtout par CAREY LEA, combinaison qui est la vraie substance de l'image photographique. Cette dernière combinaison, bien que ne représentant qu'une agglutination ou une combinaison d'*adsorption*, est néanmoins d'une stabilité telle qu'elle ne cède pour ainsi dire plus son chlorure d'argent à une solution d'hyposulfite de sodium ou de cyanure de potassium.

La combinaison de *carbone-savon-acide* se forme parce que ses constituants ont une polarité électrique différente au sein de l'eau. En effet, si l'on soumet à la *cataphorèse électrique* une solution de savon, celle-ci se décompose lentement et l'on voit s'accumuler à l'anode des filaments blancs qui sont du savon-acide. Les particules de savon acide remontent donc la direction du courant électrique : elles sont chargées *négativement*. Au contraire, le noir de fumée suspendu dans l'eau marche vers la cathode ; il est donc chargé *positivement*. L'agglutination des deux corps rentre par conséquent dans les faits généraux, souvent déjà observés lors de l'agglutination des colloïdaux et étudiés surtout avec soin par LOTTERMOSER.

2° Le noir de fumée sec ou suspendu dans l'eau forme une combinaison d'*adsorption* plus ou moins forte avec les corps solides, plus spécialement avec la cellulose.

Le fait est prouvé, entre autres, parce qu'une *suspension* de noir de fumée dans l'eau abandonne tout son noir sur un filtre de papier, le filtrat n'étant plus que de l'eau claire.

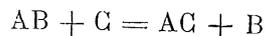
Si l'on retourne le filtre de manière à mettre le noir de fumée à l'extérieur du cône formé et que l'on procède à un lavage, l'eau n'enlève rien de ce qui adhérerait immédiatement au papier. La combinaison colloïdale *carbone-papier* n'est donc pas détruite par l'eau pure.

3° Une suspension de noir de fumée dans de l'eau de savon se caractérise par sa stabilité et surtout par ce qu'elle traverse intégralement un filtre de papier sans rien abandonner de son carbone. Le papier n'est même pas noirci à la suite de la filtration.

Si l'on tient compte que les particules de la combinaison *carbone-savon* doivent être nécessairement plus grosses que les particules de carbone libre, non unies au savon, on devra admettre que la filtration d'une suspension de carbone dans l'eau pure ne peut, en aucune façon, être comprise comme étant un simple *tamissage*, c'est-à-dire comme se faisant parce que les pores du filtre auraient une ouverture plus faible que les dimensions des particules de carbone. On est conduit, au contraire, à admettre que les particules de carbone sont retenues sur le papier du filtre parce qu'elles forment avec celui-ci une combinaison d'une certaine stabilité.

Ceci étant posé, il devient très facile de comprendre le *nettoyage* exercé par le savon.

Le *mécanisme* de cette opération n'est rien autre chose que celui des phénomènes de *substitution* si fréquents en chimie. En effet, si un objet sali est assimilable à une combinaison, le nettoyage devra être regardé comme ne étant le résultat de la substitution du savon à cet objet. Cette substitution aura lieu toutes les fois que l'affinité du savon pour la souillure l'emportera sur l'affinité de celle-ci pour le corps solide. En un mot, l'opération peut se représenter par la formule générale des substitutions :



et elle est toujours soumise à cette condition que la souillure forme avec le savon une combinaison colloïdale, d'adsorption, plus stable que celle qu'elle formait avec un corps donné.

Enfin, le savon ne se décompose pas dans l'alcool, comme dans l'eau, en une partie basique et en une autre acide. Les conditions nécessaires pour la formation d'une combinaison d'absorption avec le noir de fumée manquent donc, et il est naturel qu'une solution de savon dans l'alcool ne soit pas aussi efficace qu'une solution aqueuse.

Passons à présent aux expériences qui ont conduit aux considérations précédentes.

#### A. — Des matières premières.

Le savon employé a été le *savon médicinal*. Les solutions à divers titres, dont il a été fait usage, provenaient, chacune, de la dilution d'une solution mère préparée en dissolvant 20 gr. de savon dans un litre d'eau ; c'était donc une solution à 2 p. c.

L'objet du présent travail étant, comme il a été dit, de s'assurer si l'action détersive du savon est la conséquence de son pouvoir d'émulsionner des graisses, ou si elle s'exerce aussi en dehors de la présence de matières grasses, il importait d'enlever au *noir de fumée brut* jusqu'à la dernière trace des substances huileuses ou résineuses qu'il contient toujours, avant de le faire servir aux expériences projetées.

A cette fin, il a été lavé, par décantation, successivement à l'aide d'alcool, d'éther et de benzine. Après plusieurs semaines, le liquide de lavage laissait encore un résidu à l'évaporation. Pour en finir plus rapidement, le noir de fumée a été introduit alors dans

un appareil d'extraction et traité, à chaud, par de la vapeur de benzène pendant plusieurs jours. Le *noir* ainsi dégraissé se mêle à l'eau avec une facilité étonnante ; il donne lieu, après agitation avec celle-ci, à un liquide noir que l'on prendrait pour une *solution colloïdale*, tant il se clarifie lentement par le repos.

#### B. — Expériences.

1° On a cherché, d'abord, comment se comportent des solutions de savon dans l'eau au contact du noir de fumée. A cet effet, on a préparé des solutions de savon à titre décroissant, par intervalles égaux, depuis la solution mère (2 p. c.) jusqu'au titre de  $\frac{1}{100}$  p. c. Chacune de ces solutions a été agitée avec la même proportion de noir de fumée, puis abandonnée au repos en vue de constater si la vitesse de la sédimentation du noir de fumée est en relation avec la proportion de savon. Afin de comparaison, on avait agité aussi de l'eau pure avec la même proportion de noir.

Le résultat fut surprenant : la sédimentation n'est pas en rapport simple avec le titre de la solution de savon ; il y a un *optimum* de concentration de savon pour lequel le noir de fumée reste en suspension. En effet, dans la solution la plus concentrée (2 p. c.), le noir de fumée se dépose presque aussi vite que dans l'eau pure, et dans les solutions contenant moins de  $\frac{1}{2}$  p. c. le dépôt a encore lieu, bien que moins vite, il a fallu attendre dix jours pour que la clarification fût évidente ; mais dans les solutions contenant près de 1 p. c., le dépôt n'était pas encore terminé après deux mois. Le fait que les suspensions de corps solides sont plus stables dans l'eau de savon a déjà été observé, mais l'existence d'un *optimum de concentration* pour le cas du noir de fumée n'a pas été signalé, si je ne fais erreur.

Pour contrôler le fait qui vient d'être cité, j'ai ajouté de l'eau à une partie de la solution à 2 p. c. qui laissait tomber le noir de fumée, de manière à ramener son titre à 1 p. c., et je l'ai agitée de nouveau ; cette fois, le noir de fumée est resté en suspension. Ceci démontre bien l'influence de la concentration.

Il est à noter que toutes les solutions de savon qui sont restées *noires*, parce qu'elles retenaient le carbone en suspension, avaient néanmoins un sédiment. Le carbone s'est donc divisé en deux parties : l'une qui est demeurée suspendue et l'autre qui s'est déposée.

Si l'on tient compte que la solution à 2 p. c., qui se dépouille rapidement, est cependant beaucoup plus visqueuse que les solutions moins concentrées, on est conduit à penser que les diverses solutions employées ne sont pas identiques au point de vue chimique. Le savon qu'elles renferment peut être *hydrolysé* plus ou moins profondément, suivant la proportion d'eau. Il y a donc lieu de vérifier comment se comporte une suspension de noir de fumée en solution acide et en solution alcaline.

A cet effet, j'ai préparé des solutions équivalentes d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de potassium, depuis le titre de 1 p. c. jusqu'au titre de 1 pour un million, et je les ai troublées au moyen de noir de fumée. Les solutions acides, même les plus faibles, se sont clarifiées vite et bien, tandis que les solutions alcalines ont tenu le noir de fumée en suspension mieux que l'eau pure. En vue de m'assurer alors si l'on pouvait saisir une limite de dilution alcaline au delà de laquelle le carbone ne serait plus retenu en suspension, j'ai continué la dilution des solutions de potasse, par degrés, jusqu'au titre de 6 *milliardèmes*. Cette solution extrême a mis trois jours pour se clarifier imparfaitement, tandis qu'un témoin à l'eau pure avait laissé tomber tout son carbone. L'*action protectrice* des alcalis sur les suspensions de carbone fin est donc de l'ordre de sensibilité des indicateurs chimiques des alcalis, tels que le tournesol ou la phénolphtaléine. J'ai vérifié ensuite si les alcools voisins de l'eau, le *méthanol* et l'*éthanol*, forment aussi des solutions de savon présentant un optimum de concentration pour lequel le noir de fumée reste plus longtemps en suspension. Un résultat positif pouvait être regardé comme marquant de nouveau l'analogie de ces corps avec l'eau. En fait, le noir de fumée se dépose beaucoup plus rapidement dans ces alcools secs que dans l'eau pure; il suffit de quelques heures de repos pour que le résultat soit atteint. D'autre part, les solutions de savon présentent effectivement un *optimum* de concentration; celui-ci marque même plus nettement que dans les solutions aqueuses. Il est compris entre les concentrations  $\frac{1}{50}$  et  $\frac{1}{60}$  p. c. dans le cas du méthanol, et autour de  $\frac{1}{200}$  p. c. dans le cas de l'éthanol.

On voit que les alcools fonctionnent comme l'eau, mais que leur *masse* doit être de 50 ou de 200 fois celle de l'eau pour produire un effet de même ordre.

Il s'agit, à présent, de procéder à l'examen chimique des solu-

tions de savon qui ont laissé déposer le noir de fumée pour s'assurer si ce dernier n'a pas entraîné du savon dans sa chute, ce qui dénoterait une agglutination des deux corps.

A cette fin, j'ai dosé le savon dissous, en évaporant à sec, dans une capsule de platine, d'abord au bain-marie, puis à la température de 120°, jusqu'à constance de poids, des volumes égaux (20 ccm.) de solutions de savon non agitées avec le noir de fumée comparativement avec des solutions qui avaient été agitées, mais dans lesquelles le noir s'était complètement déposé; il s'agit donc exclusivement de solutions au titre d'environ 2 p. c. Une filtration a été, naturellement, évitée pour ne pas introduire de complication. Le tableau I résume les résultats obtenus. Enfin, chacun des résidus d'évaporation a été incinéré et les cendres ont été pesées.

TABLEAU I.

		RÉSIDU	POIDS	p. c.
		d'évaporation	des cendres	des cendres.
1 <sup>e</sup> analyse	Solution témoin .	0.3970	0.0740	18.64
	Solution déposée .	0.3374	0.0760	19.13
2 <sup>e</sup> analyse	Solution témoin .	0.4104	0.0750	18.27
	Solution déposée .	0.4110	0.0760	18.49
3 <sup>e</sup> analyse	Solution témoin .	0.4110	0.0740	18.00
	Solution déposée .	0.4100	0.0776	19.93

Si l'on compare les poids des *résidus d'évaporation*, il n'est pas possible d'arriver à une conclusion certaine, car si, à la vérité, le résidu de la *solution déposée* a été, une fois, plus faible, il a été en revanche plus élevé dans les deux autres cas que le résidu de la solution témoin. Il est possible que celles-ci renfermaient encore un peu de carbone dont la présence a échappé à l'observation. Mais si l'on examine le *pour cent* des cendres, on arrive à un résultat bien net. Ici, chaque fois, la solution qui a été agitée avec le noir de fumée a laissé un résidu *plus riche en cendres* que la

solution témoin correspondante. Comme le noir de fumée employé ne laissait absolument pas de cendre, on ne peut attribuer à sa présence le surplus constaté et l'on est amené à conclure que la solution de savon a éprouvé une décomposition à la suite de son contact avec le noir de fumée : elle s'est divisée en une partie *plus acide*, qui s'est agglutinée avec le noir de fumée, et une autre, *plus basique*, qui est restée en solution. On trouvera la preuve du fait dans la suite. Pour le moment, rapportons que les solutions de savon dans le *méthanol* et dans l'*éthanol* ont été aussi examinées avant et après leur agitation avec le noir. Elles ont permis de constater un fait qui a une certaine importance pour la solution du problème posé : les solutions alcooliques de savon agitées avec le noir de fumée laissent à l'évaporation un résidu donnant *un peu moins de cendres*. S'il y a donc vraiment décomposition du savon à la suite de son agitation avec le noir de fumée, cette fois ce serait plutôt le savon basique qui s'éliminerait de la solution, entraîné par le noir de fumée qui se dépose.

Le tableau II contient quelques données d'analyse à l'appui de cette conclusion.

TABLEAU II.

		RÉSIDU	POIDS	p. c.
		d'évaporation.	des cendres.	des cendres.
Solutions dans CH <sub>3</sub> OH.	Témoin . . . .	0.4012	0.0744	18.54
	Premier essai . .	0.4900	0.0704	17.60
	Deuxième essai. .	0.4032	0.0696	17.26
Solutions dans C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (6).	Témoin . . . .	0.1788	0.0312	17.45
	Premier essai . .	0.1890	0.0312	17.33
	Deuxième essai. .	0.1732	0.0310	17.39

On voit que dans aucun cas la proportion de cendres n'a été

(6) Avec cet alcool on n'a préparé une solution qu'au titre de moins de 1 p. c. parce que la solution à 2 p. c. se prenait en gelée à froid! L'alcool était *absolu*.

plus élevée que dans les résidus provenant des *solutions témoins*.

Les solutions dans l'éthanol ont même fourni des proportions de cendres si voisines l'une de l'autre que l'on est porté à conclure que, dans ce liquide, la composition du savon ne subit aucun changement et qu'il ne s'y produit pas d'agglutination avec le noir de fumée.

Le savon se comporte donc autrement dans les alcools (surtout dans l'éthanol) que dans l'eau. Il n'est dès lors pas surprenant que les lavages faits à l'aide de solutions alcooliques de savon donnent les résultats inférieurs aux lavages à l'eau de savon.

Le sédiment de carbone formé dans les solutions de savon à divers titres a été examiné à son tour.

Ce sédiment a un aspect particulier contrastant avec celui que le noir de fumée produit dans l'eau pure. Il n'est pas grenu, naigre, facile à remettre en suspension comme ce dernier, mais il est oléagineux, visqueux ; il s'écoule comme un sirop épais, bref il a tous les caractères d'une poudre *engluée*. Déposé sur un filtre de papier, il laisse passer, à de longs intervalles, des gouttes noires et bientôt le filtre ne fonctionne plus ; ce sédiment se comporte donc comme le fait une *dilution d'argile* dans l'eau.

Une tentative de lavage de ce sédiment en vue de lui enlever le savon acide qui l'engluait a échoué complètement. En l'agitant avec de l'eau pure, on parvient bien à le remettre en suspension, mais alors il ne se dépose plus. On a vu, en effet, plus haut, que les solutions de savon d'un titre inférieur à 1 p. c. ne se clarifient plus par le repos.

Si l'on jette ce sédiment sur un filtre, après l'avoir dilué dans de l'eau, on constate qu'il passe intégralement par le filtre au point que celui-ci *n'en est même pas noirci*, si la concentration du savon est inférieure à 1 p. c. environ. Si cette concentration est supérieure à ce titre, le liquide noir passe encore par le filtre au début, puis, petit à petit, le filtre se bouche.

Si l'on soumet, de même, à la filtration des suspensions de noir de fumée dans des solutions de savon dans le méthanol ou dans l'éthanol, à des titres divers, on voit la filtration se faire, chaque fois, d'une manière satisfaisante : le filtre ne laisse passer qu'une solution claire de savon.

Enfin, si l'on opère, de même, avec une suspension de noir de

fumée dans l'eau pure, on remarque également que le filtre retient tout le carbone.

Il résulte nécessairement de ces essais que le sédiment de carbone fixe du savon (savon-acide) et qu'il jouit alors de propriétés physiques particulières. Passant à travers un filtre bien qu'englué de savon, tandis que le noir de fumée mêlé à l'eau pure ne passe pas, il montre que la filtration ne peut pas être comparée simplement à un *tamisage* dans lequel les grains plus gros que les trous de tamis seraient retenus. On doit admettre une agglutination de la substance du filtre avec la matière à retenir, sinon le filtre ne fonctionne pas *comme filtre*.

Cette agglutination peut être mise en évidence d'une manière bien simple. Il suffit, à cet effet, de retourner un filtre sur lequel on vient de filtrer une suspension de noir de fumée dans l'eau, de manière que l'enduit du carbone soit, à présent, à l'extérieur du cône et de verser dans ce filtre de l'eau pure. Seul le carbone qui ne touche pas immédiatement les fibres du filtre se détache, de sorte que le papier reste complètement noirci.

Il reste, à présent, à examiner comment se comporte une suspension de noir de fumée dans l'eau, quand on la soumet à une différence de potentiel électrique, et aussi comment se comporte une solution de savon dans les mêmes conditions. On sait (7) que les solutions colloïdales et même les suspensions *floculent* sous l'influence d'un courant électrique. Selon leur nature chimique, les particules suspendues dans l'eau descendent le courant ou le remontent. Ce fait a été nommé récemment la *cataphorèse*. Il a permis de constater que la floculation qui se produit souvent quand on mêle deux solutions colloïdales est subordonnée à une différence de polarité électrique des particules. Il est donc intéressant de vérifier si l'agglutination du noir de fumée au savon est justiciable d'un fait de l'espèce.

1° *Cataphorèse du noir de fumée*. — Aussi longtemps que le noir de fumée est suspendu dans de l'eau pure, la cataphorèse reste douteuse, au moins sous l'action d'une différence de potentiel de

(7) Voir mes recherches sur l'influence de l'électricité sur la sédimentation des liquides troubles (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXV, p. 780, 1898, et p. 504. 1903), et surtout les travaux de LOTTENMOSER (*Anorg. Kolloide*), de BILLITZER (*Z. f. Electr.*, t. 8 p. 638) et de BILTZ (*Bert. Ber.*, t. 37, p. 1095).

8 volts. C'est qu'alors l'intensité du courant qui traverse le liquide est trop faible. Mais si l'on rend le liquide à peine alcalin (condition qui favorise pourtant la suspension du noir de fumée, comme on l'a vu plus haut) pour diminuer sa résistance électrique, l'effet devient évident : *le noir descend le courant*. Le carbone se comporte donc comme s'il était chargé d'électricité positive ; il s'accumule autour de la cathode et il se dépose.

2° *Cataphorèse d'une solution de savon*. — Si l'on soumet une solution de savon au titre de 2 p. c. à la cataphorèse, ou remarque, après quelques heures, la formation d'un dépôt blanc autour de l'anode. Le lendemain, ce dépôt est abondant au point qu'il se rassemble au fond du liquide. On peut alors séparer commodément ce dépôt du restant de la solution par une simple décantation.

Si l'on compare la proportion de cendre que laisse ce dépôt après dessiccation, avec celle que donne le résidu de l'évaporation du liquide décanté, on s'assure que le dépôt formé à l'anode est un *savon-acide*, tandis que le liquide tient en solution un *savon-basique*. En effet, le résidu d'évaporation du liquide décanté a laissé 22.14 p. c. de cendres et le dépôt blanc desséché seulement 16.02 p. c. Le rapport de ces nombres, savoir  $\frac{22.14}{16.02} = 1.38$ , montre la proportion de savon-acide formée pendant la durée de la cataphorèse.

Le savon-acide remontant le courant se trouve chargé *négativement* ; il est donc dans les conditions physiques voulues pour former avec le noir de fumée une combinaison d'adsorption. La question de savoir si la décomposition du savon neutre en savon-acide et en savon-basique est le fait du courant électrique ou simplement de l'eau de dissolution, reste, évidemment, encore sans solution. Il est probable que l'eau joue ici le premier rôle et que la cataphorèse accumule seulement le savon-acide autour de l'anode, de même que le noir de fumée ne décompose pas non plus la solution de savon, mais accapare l'un des produits de l'hydrolyse : le savon-acide.

J'ajouterai que j'ai soumis aussi à la cataphorèse une suspension de noir de fumée dans une solution de savon à 1 p. c., dans l'espoir de voir l'agglutination se résoudre, c'est-à-dire de voir le carbone gagner la cathode et des filaments de savon-acide, blanc, s'accumuler à l'anode. Le résultat n'a pas répondu à mon attente : le

liquide s'est clarifié à la fois aux deux pôles et, après deux jours, tout le noir avait floclé.

Tels sont les faits desquels j'ai cru pouvoir tirer les conclusions résumées au début de ce chapitre.

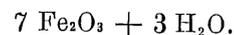
## CHAPITRE II.

### 1. — Les solutions de savon et l'oxyde ferrique.

Il existe une variété d'oxyde ferrique (ou plutôt d'hydrate) qui s'indique tout naturellement à notre attention par la facilité avec laquelle elle souille les objets, c'est la *sanguine*.

On sait combien aisément le savon enlève un enduit produit par ce corps, alors que l'eau pure est, pour ainsi dire, sans effet.

La variété dont je me suis servi renfermait 4.60 p. c. d'eau, ce qui donne très exactement la formule :



D'après ce qui précède, les points principaux à vérifier sont les suivants :

1° La sanguine forme-t-elle une combinaison colloïdale avec le savon dissous dans l'eau ?

2° La sanguine forme-t-elle une combinaison d'adsorption avec certains corps solides ?

3° Une solution de savon détruit-elle cette combinaison d'adsorption ?

On s'assure de l'exactitude du « *premier point* » en comparant la façon dont se comporte une suspension de sanguine dans l'eau pure avec une suspension dans des solutions de savon de diverses concentrations.

De l'eau pure troublée à l'aide de sanguine en poudre fine, ne se clarifie qu'avec une extrême lenteur. Il faut attendre des journées entières pour observer un commencement de clarification, même si la température est élevée. Néanmoins la sédimentation progresse d'une manière continue avec le temps. Si l'eau renferme une trace d'*acide* ou d'*alkali*, la clarification s'opère en moins d'une demi-heure. On doit conclure de là que les particules de sanguine fonctionnent comme si elles portaient indifféremment une charge positive ou une charge négative. De fait, la *cataphorèse* d'une sus-

pension de sanguine a lieu à la fois à l'*anode* et à la *cathode* sous un potentiel de 20 volts ; mais le *dépouillement* paraît plus rapide à l'*anode*. On peut sans doute dire que la sanguine descend plus vite le courant qu'elle ne le remonte et qu'en somme elle est positive.

Dans les solutions de savon le phénomène est plus compliqué.

J'ai agité des solutions de savon de concentrations diverses, depuis 8 p. c. jusque 1/32 p. c. au nombre de quatorze, avec de la sanguine en poudre fine et je les ai abandonnées au repos comparativement avec un témoin formé de sanguine et d'eau pure.

Le lendemain, les solutions concentrées, à 7 et 8 p. c., qui étaient cependant les moins fluides, étaient *clarifiées*, mais elles avaient gardé une couleur *ferrique*. Les solutions à 6 et 4 p. c. étaient en voie de clarification, tandis qu'aucune autre n'accusait un changement. Le cinquième jour, toutes les solutions étaient claires, excepté celles qui se trouvaient autour du titre de 1/2 p. c.

J'ai dosé alors la sanguine restée en suspension dans les solutions, en pesant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trouvé dans le résidu d'évaporation de volumes égaux des solutions ; les résultats obtenus sont réunis dans le tableau III :

TABLEAU III.

DES SOLUTIONS TITRES p. c.	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ qu'elles renferment
2 . . . . .	0.0314
1 . . . . .	0.0420
1/2 . . . . .	0.0488
1/4 . . . . .	0.0392
1/8 . . . . .	0.0283
1/16 . . . . .	0.0198

Il résulte de ces nombres que si, à la vérité, la sanguine reste plus longtemps en suspension dans les solutions de savon que dans l'eau pure, il n'y a pourtant aucune proportionalité entre la quantité de savon dissoute et la quantité de sanguine suspendue. Les

solutions concentrées de savon laissent tomber la sanguine assez vite, puis on observe aux environs du titre 1/2 p. c., un *optimum* de suspension au-delà duquel la chute reprend en vitesse.

J'ai procédé ensuite à l'analyse de la partie du liquide clarifiée par le repos de la solution à 7 p. c. agitée avec de la sanguine, pour vérifier si la sanguine entraîne du savon dans sa chute et si, en même temps, il y a décomposition du savon en *savon-acide* et en *savon-basique*.

A cet effet, j'ai déterminé le résidu laissé à l'évaporation par 20 ccm. de la solution de savon, puis le poids des cendres de ces résidus.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV :

TABLEAU IV.

	POIDS du résidu.	POIDS des cendres	p. c. des cendres.
I . . . . .	1.3112	0.2468	18.82
II . . . . .	1.3084	0.2434	18.60

Or, la solution de savon clarifiée avait une couleur *ferrique* (voir plus haut), les cendres contenaient donc de l'oxyde ferrique dont il faut encore tenir compte. On a trouvé pour le n° 1 : 0,0152 et pour le n° 2 : 0,0144 ; le p. c. des cendres du savon devient alors, respectivement 17.66 et 17.50. Un témoin non agité avec de la sanguine a fourni 18.31 p. c. de cendres. Il en résulte que l'agitation avec la sanguine fait baisser la proportion de cendres du savon, c'est-à-dire, qu'elle décompose la solution : le sel acide reste en plus grande quantité dissous, conjointement avec de l'oxyde ferrique (peut-être se forme-t-il un savon de fer ?) tandis que le savon basique se trouve plutôt entraîné par la sanguine précipitée. On peut se demander si le double effet constaté avec une suspension de sanguine pendant la *cataphorèse* (voir plus haut) ne trouve pas son écho ici. Notons encore que l'analyse permet de constater que la proportion d'oxyde ferrique augmente notablement avec la durée du contact de la sanguine et du savon,

Après avoir constaté que le savon est décomposé par la sanguine comme par le noir de fumée, en savon acide et en savon basique, il devenait intéressant de serrer d'un peu plus près l'influence du milieu *acide*, ou *alcalin*, sur la sédimentation de la sanguine et surtout de déterminer, si possible, le minimum d'acide, ou d'alcali, nécessaire pour produire un effet. On sera alors renseigné sur le point de savoir si ces deux minima sont chimiquement équivalents.

Des poids égaux de poudre de sanguine ont donc été agités avec des solutions d'hydroxyde de potassium de titres décroissant depuis 5 p. c. jusque 0.040 p. c.. Le lendemain, les solutions fortes, jusque et y compris celle de 0,312 p. c. avaient floculé, celle à 0.156 était à *moitié* trouble, mais celle à 0.078 p. c. était au même état qu'un témoin sans alcali. Les jours suivants le parallélisme entre le 0.078 p. c. et le témoin s'est maintenu. On peut donc regarder le titre alcalin de 0.078 p. c. comme étant la limite en dessous de laquelle l'*action floculante* de l'alcali ne se produit plus sur la sanguine.

Opérant ensuite, de même, à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique, j'ai constaté que la flocuation est, cette fois, bien plus rapide. Ainsi la sanguine se dépose encore le jour même, dans de l'eau chargée de 0.0176 de HCl et du jour au lendemain, dans de l'eau contenant 0.001 p. c. Ce n'est qu'après avoir fait descendre le titre de l'acide à environ 0.0001 p. c. que la sédimentation ne s'est pas faite plus rapidement que dans de l'eau pure.

Le résultat est évident : la raison pour laquelle la flocuation de la sanguine est plus rapide en milieu acide n'est pas exclusivement d'ordre physique (électrique), mais elle doit être la résultante de plusieurs causes non encore précisées.

L'examen de la décomposition du savon par la sanguine a été repris au moyen de solutions faites à l'aide d'alcool méthylique au lieu d'eau, parce que la combinaison *sanguine-savon* ne se dissout pas dans cet alcool, ce qui simplifie le problème.

Quatre analyses de solutions à environ 2 p. c. agitées avec de la sanguine, ont conduit aux moyennes du tableau V.

Le résultat est plus probant et plus évident que le précédent, parce que le poids du résidu d'évaporation n'est plus chargé de celui d'une matière étrangère. On voit de suite que la sanguine a appauvri la solution en savon, puisque l'on trouve 0.0045 de savon de moins que dans le témoin.

TABLEAU V.

	RÉSIDU D'ÉVAPORATION SUR 20 ccm.	CENDRES.	p c. des cendres.
Moyenne des analyses.	0 3815	0.0675	17 08
Témoin . . . . .	0 3860	0.0704	16.24

Si l'on rapporte cette perte à 100, on trouve : 4.16 p. c. On remarquera, d'autre part, que le p. c. des cendres, trouvé ici, se rapproche remarquablement de celui que l'on a obtenu plus haut, après avoir corrigé le résultat brut en soustrayant le poids de l'oxyde ferrique, c'est-à-dire 17.66 et 17.50.

Nous devons examiner à présent, si la sanguine forme une combinaison d'adsorption avec les corps solides et si le savon détruit cette combinaison. A la vérité, la persistance des taches de sanguine sur des corps solides quelconques peut déjà être invoquée à l'appui de son pouvoir *adhésif*, mais on trouvera une démonstration plus complète dans les faits suivants.

Si l'on verse sur un filtre ordinaire, de papier, une suspension de sanguine dans l'eau ou dans l'alcool, les premières gouttes du filtrat sont troubles et rouges, mais peu à peu le filtrat devient moins trouble. Si l'on reverse continuellement le filtrat sur le même filtre, on constate que dans le cas de l'eau, le filtrat est tout à fait clair après environ 16 filtrations successives et dans le cas de l'alcool, déjà après la quatrième.

Le filtre n'est cependant pas bouché alors, la filtration continue, bien que très lentement. Ceci prouve donc que le papier du filtre a *adsorbé* la sanguine et que, de ce chef, les pores mécaniques du filtre se sont rétrécis. L'eau pure (ou l'alcool) versée ensuite n'enlève plus la sanguine. Ceci prouve que l'adsorption de l'eau (ou de l'alcool) à la sanguine est plus faible que l'adsorption de la sanguine au papier. On objectera peut-être que c'est l'occlusion des pores du filtre par la sanguine, qui est la raison pour laquelle les liquides passent *clairs*. C'est une erreur, car si dans le filtre chargé de sanguine, à travers lequel l'alcool passe clair, on verse de l'eau

pure, on voit celle-ci passer de plus en plus trouble à mesure que l'eau enlève l'alcool. L'eau ne passe donc pas simplement à travers les canaux parcourus d'abord par l'alcool, mais elle fait s'effondrer les berges de ces canaux et en entraîne la matière avec elle. On doit donc reconnaître un pouvoir *détersif* à l'eau ainsi qu'une *adsorption* de la cellulose du filtre et de la sanguine.

La démonstration est plus frappante encore si, au lieu d'eau pure, on verse de l'eau de savon (à 2 p. c.) sur un filtre préparé comme il vient d'être dit. La vitesse de la filtration grandit rapidement et il passe une boue rouge, opaque, comme si l'on avait percé le filtre. En continuant le lavage à l'eau de savon, on finit par recueillir un filtrat de moins en moins trouble. C'est qu'alors il ne reste plus sur le filtre que des particules de sanguine plus grosses que les dimensions des pores du filtre et que l'on se trouve devant un véritable *tamisage*.

On le voit donc, le savon se comporte à l'égard de la sanguine comme à l'égard du noir de fumée ; il forme avec la sanguine une combinaison d'adsorption plus stable que celle que forme la sanguine avec les divers solides, particulièrement avec la cellulose.

Il est intéressant de savoir dans quelle mesure le savon favorise le passage de la sanguine à travers un filtre.

A cet effet, j'ai dosé d'abord le  $Fe_2 O_3$  entraîné à travers le filtre par de l'eau pure, puis le  $Fe_2 O_3$  entraîné par de l'eau de savon à 1 p. c. Dans le premier cas j'ai obtenu 0,0098 gr. de  $Fe_2 O_3$  pour les dix premiers c.c. de liquide et dans le second cas 0,0595 gr. pour le même volume de liquide : il passe donc au delà de six fois plus de sanguine par le filtre avec l'eau de savon, car

$$\frac{0.0595}{0.0098} = 6.08.$$

Il est remarquable, toutefois, que la quantité de sanguine qui passe par le filtre n'est pas en relation simple avec la composition de l'eau de savon. En effet, si l'on opère avec des solutions de savon à divers titres on obtient les valeurs consignées dans le tableau VI.

On voit que le poids de  $Fe_2 O_3$  ne suit pas régulièrement la diminution de la proportion de savon : le titre à 1 p. c. a donné plus de  $Fe_2 O_3$  et c'est seulement après le titre 1/4 p. c. que le poids de  $Fe_2 O_3$  diminue comme le savon. On peut se demander si sous ce titre de 1/4 p. c., la solution de savon ne possède pas la puissance

TABLEAU VI.

TITRE EN SAVON	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans 10 ccm. du filtrat,
2 p. c. . . . .	0.0472
1 p. c. . . . .	0.0595
$\frac{1}{2}$ p. c. . . . .	0.0422
$\frac{1}{4}$ p. c. . . . .	0.0478
$\frac{1}{8}$ p. c. . . . .	0.0180
$\frac{1}{16}$ p. c. . . . .	0.0104

nécessaire et suffisante pour détruire l'adhérence du savon au papier ? S'il en est vraiment ainsi, on pourra voir dans ce fait l'indication de ce que la combinaison d'adsorption sanguine-savon est justiciable plutôt du facteur *surfaces en présence* que du facteur *des masses* ; il serait plutôt de l'ordre physique que de l'ordre chimique proprement dit.

Il se pose à présent une question qui peut avoir un certain intérêt pour la chimie des *colloïdes*. On peut se demander si l'effet de *surface* mentionné dans le paragraphe précédent exige, pour se montrer, que l'on ait affaire, au moins dans l'un des réactifs, à une *surface physique* vraie, telle que celle des particules d'une suspension, ou bien si cet effet se produit encore lorsqu'on n'a plus à compter qu'avec des surfaces de molécules, telles qu'on les trouve dans les *pseudo solutions*, dites *colloïdales*.

Pour répondre à cette question, j'ai examiné l'action du savon, non plus sur des suspensions de sanguine, mais sur des *solutions colloïdales d'hydroxyde de fer*.

J'ai vérifié d'abord si le savon consolide la solution ferrique colloïdale, comme il conserve les suspensions de sanguine. On constate que si, d'une manière générale, le savon agit comme

protecteur du colloïde, il y a néanmoins des cas où le contraire s'observe, c'est-à-dire, qu'alors l'hydrosol ferrique floccule en peu de temps ; il donne un précipité de *couleur ocre*, très facile à laver et laissant en-dessus de lui de l'eau absolument limpide. Tout dépend des états de concentration des solutions.

En effet, si l'on prépare des solutions de savon dans l'eau, de titres décroissant depuis 0.40 p. c. jusque 0.0025 p. c. (il y en avait 21 en tout) et que l'on agite chacune d'elles avec une même proportion d'hydrosol ferrique, au titre de 0.475 p. c. par exemple ; on trouve la solution de 0.030 p. c. entièrement dépouillée le lendemain, sans plus de trace composé ferrique en suspension, tandis que les solutions plus riches, ou moins riches en savon, gardent toutes leur composé en *solution* ou en *suppression*, avec cette remarque, cependant, que seule la solution à 0.40 p. c. et les solutions extrêmes 0.020 à 0.005 sont limpides ; les autres sont troubles. Le surlendemain l'état général a été le même ; seulement la solution à 0.40 p. c. s'était clarifiée ; le troisième jour la clarification avait progressé dans les solutions 0.050 ; 0.055 ; 0.066 p. c., mais sans autre changement.

L'expérience a été reprise ensuite en faisant varier la proportion d'hydrosol ferrique, les solutions de savon restant au même titre. On a d'abord pris une quantité d'hydrosol ferrique de moitié plus faible, donc à 0.237 p. c. Le résultat a été semblable au précédent, seulement la clarification complète n'a plus eu lieu dans la solution à 0.030 p. c., mais dans une solution plus faible, à 0.020 p. c. Les autres solutions étaient plus ou moins troublées mais aucune d'elles n'avait flocculé.

Le surlendemain et le troisième jour, l'état était resté le même. On a ensuite pris une quantité d'hydrosol ferrique double de celle qui avait servi dans la première constatation, soit donc une solution de 0.95 p. c.

L'effet a encore été semblable aux précédents, mais cette fois la clarification complète a eu lieu dans les solutions contenant 0.050 p. c. et 0.055 p. c. de savon. Les autres solutions étaient plus ou moins troubles, ou bien elles étaient restées limpides, suivant leur titre en savon. L'effet n'a pas non plus changé après trois jours.

Ces expériences, qui ont donné plusieurs fois le même résultat, montrent que la flocculation de l'hydrosol ferrique dépend

moins de l'état de concentration des solutions mélangées que de la proportion dans laquelle l'hydraté de fer se trouve relativement à la quantité de savon dissous. Ainsi, d'une manière générale, si le savon dépasse un certain pour cent variant avec le titre en hydrate ferrique, le liquide se trouble, mais la matière du trouble ne se dépose pas ; si le savon reste en-dessous de ce *pour cent*, il arrive même que le liquide ne se trouble pas du tout, tandis que si ce *pour cent* est atteint le composé ferrique est précipité *quantitativement* en très peu de temps et le liquide devient absolument clair.

Il n'est pas facile de préciser cette valeur parce que le temps intervient comme facteur dans la floculation et dans le dépôt complet des flocons. Il est donc préférable de parler d'une *région de concentration de savon*. La limite inférieure de cette région est donnée, d'après les expériences précédentes, pour la proportion d'une molécule de savon et 2,16 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ; la limite supérieure est donnée pour 1 de savon et 3,47 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Il s'agit à présent de se renseigner sur la composition de ce précipité ferrique qui se forme dans la région dont nous venons de donner les limites.

La première pensée est de se demander si ce précipité n'est pas simplement du savon *ferrique*, formé à la suite d'une décomposition. Dans ce cas, il devrait rester de l'hydrate de sodium en solution dans la mesure de la disparition de l'hydrate ferrique.

Or, si l'on examine les eaux-mères du précipité ferrique à l'aide du phénolphtaléine, on les trouve absolument neutres (8) ; on doit donc rejeter l'idée d'une double composition.

J'ai procédé alors à un essai quantitatif de floculation de l'hydrate ferrique colloïdal par le savon. Voici les résultats obtenus en laissant couler l'hydrosol dans la solution de savon jusqu'à ce que le liquide limpide restât coloré :

10 ccm. d'une solution de savon à 2 p. c. floculent 48 ccm. d'hydrosol ferrique contenant 0,71 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans 100 ccm. Les 48 ccm.

(8) Il est à remarquer que la solution de savon *mère* donnait une faible coloration avec la phénolphtaléine ; mais celle-ci ne s'est plus montrée après la réaction avec l'hydrate de fer. — Il est donc probable que le précipité ferrique agglutine l'alcali et l'entraîne avec lui.

renferment donc 0,340 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Or, le poids moléculaire de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  étant 160 et celui du savon employé 292, on a :

$$\frac{0,340}{160} = 0,002125 \text{ et } \frac{0,2}{292} = 0,000685$$

$$\text{d'où le rapport } \frac{0,002125}{0,000685} = 3,10.$$

C'est-à-dire que 3,10 molécules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont précipitées par une molécule de savon.

S'il y avait double décomposition, une molécule de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  réagirait déjà avec 6 molécules de savon ; le résultat trouvé est donc  $3,10 \times 6 = 18,60$  fois plus fort que celui auquel conduirait une double décomposition. On se trouve donc certainement en présence d'un phénomène de précipitation d'une autre nature qu'un simple acte chimique. Il s'agit très probablement d'une combinaison d'*adsorption* entre le savon et l'hydrate ferrique (voir plus haut le résultat obtenu au moyen de la sanguine).

A titre de contrôle j'ai répété l'essai précédent et trouvé cette fois 3,25 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour 1 molécule de savon.

D'autre part, j'ai renversé l'essai en laissant couler le savon dans l'hydrosol ferrique et en prenant l'apparition de l'écume permanente formée par agitation, comme indicateur de la fin de la réaction.

Je suis arrivé au rapport 3,67.

L'accord entre ces trois rapports n'est pas bien grand, mais on tiendra compte du fait qu'il s'agit ici de combinaisons colloïdales qui ne suivent pas nécessairement la loi des proportions définies. En revanche, on constatera que ces rapports sont dans l'ordre des grandeurs des limites trouvées plus haut pour les titres en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et en savon que doivent avoir les solutions donnant des précipités se déposant bien, savoir : 2,16 à 3,47.

Il est possible que cette combinaison d'*adsorption* soit le résultat de l'application de molécules d'hydrate ferrique autour de chaque molécule de savon. Le fait que 18 molécules d'hydrate ferrique trouveraient place autour d'une molécule de savon donnerait même à penser que le diamètre de la molécule de savon, supposée sphérique, doit être plus grand que le diamètre de l'hydrate ferrique, car 12 sphères égales, seulement, peuvent être tangentes, à la fois, à une seule sphère de même diamètre.

D'autre part, l'édification d'une telle combinaison apparaît vraiment comme dépendant plutôt des attractions moléculaires et par conséquent des *surfaces en jeu* que des affinités chimiques proprement dites.

Enfin cette structure moléculaire fait comprendre aisément pourquoi un lavage à l'eau n'enlève pas trace de savon à cette combinaison ; celui-ci se trouvant emprisonné par l'hydrate de fer.

J'ai préparé alors une notable quantité de cette combinaison colloïdale pour en faire l'analyse et constater ses principales propriétés.

Il est à remarquer, d'abord, qu'à l'état de précipité, ce corps est *jaune d'ocre* et qu'il n'est absolument pas gluant. Il n'adhère pas au verre ni au papier. On peut donc le laver avec facilité. Pendant la dessiccation, il perd sa couleur et sa forme pulvérulente pour prendre celle d'une masse *brun-chocolat* à cassure conchoïde.

L'analyse (9) de deux produits dans la préparation desquels on a laissé tantôt le savon en excès, tantôt l'hydrosol ferrique ont donné, pour des échantillons desséchés à 120° (Tableau VII).

TABLEAU VII.

	I (Hydrosol en excès)	II (Savon en excès).
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	60.81	60 16
Savon . . . . .	26.38	—
Eau . . . . .	<u>12.81</u>	—
	100.00	

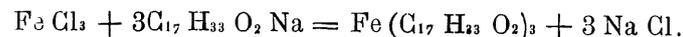
On peut regarder ces compositions comme identiques. Si l'on calcule d'après cette analyse la formule du corps, on arrive à :



(9) Le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été dosé après destruction de la substance dans un creuset de platine par le *sulfate acide de potassium* à la température du rouge — Le poids du savon a été calculé après avoir déterminé le carbone par combustion au sein de chromate de plomb. Le poids de l'eau s'est établi par *différence*.

Le rapport Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> au savon n'est donc pas le même que celui qui doit exister dans les solutions pour que celles-ci se clarifient bien, mais il ne faut pas perdre de vue que les manipulations, les lavages, etc., ont pu modifier la substance avant l'analyse.

Enfin, j'ai tenu à m'assurer directement si, en employant un sel ferrique au lieu de l'hydrosol pour la préparation d'un savon ferrique par double décomposition, les proportions des réactifs sont différentes et conforme à ce qu'exige l'équation chimique :



Une solution titrée de savon donc a été traitée par une solution titrée de Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> jusqu'à ce qu'il ne se produisit plus d'écume pendant l'agitation de la solution de savon. On constate que 0.2 gr. de savon demandaient 0,03795 de Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. En divisant ces nombres par les poids moléculaires respectifs en a :

$$\frac{0,2}{292} = 0.000685 \text{ et } \frac{0.03795}{1625} = 0.000233$$

d'où :  $\frac{0.000685}{0.000233} = 3$  très approximativement.

Il s'agit donc bien, ici, d'une double décomposition et non d'une combinaison colloïdale.

J'ajouterai, pour terminer ce paragraphe, que le savon de fer ainsi obtenu, contraste complètement avec la combinaison d'adsorption. Il est plus brun, gluant, très difficile à laver. Séché, il se présente sous forme d'une masse poisseuse, noire, fusible, ressemblant à de l'emplâtre.

En résumé, la sanguine et l'hydrate de fer colloïdale forment très facilement avec le savon une combinaison d'adsorption que l'eau ne détruit pas ou difficilement. Cette combinaison n'a plus le pouvoir d'*adhérer*, sous l'eau, à d'autres corps, tels que le verre, la porcelaine, la cellulose, la peau, etc., il en résulte que le nettoyage de ces corps par le savon se ramène à la formation d'une combinaison colloïdale de celui-ci et des composés ferriques, combinaison qui ne jouit plus de la propriété d'être adsorbée par la plupart des corps solides.

*Les solutions de savon et l'hydrosol aluminique.*

Les faits observés à l'aide de l'hydrosol ferrique (voir le chapitre précédent) engagent tout naturellement à en faire une vérification à l'aide de l'hydrosol aluminique et à s'assurer s'ils sont susceptibles d'une certaine généralisation.

Les résultats obtenus avec l'alumine dépassent les précédents, aussi crois-je devoir entrer dans des détails suffisants pour permettre le contrôle de mes observations.

Le savon employé a été, comme je l'ai dit au début, le *savon médicinal pur*, vendu en poudre sèche, complètement blanc et presque sans odeur.

L'hydrosol aluminique a été préparé par le procédé de W. Crum qui se trouve décrit dans le *Neues Handwörterbuch der Chemie* de LADENBURG, t. I, p. 352.

Le produit obtenu était complètement clair, mais il renfermait encore une trace d'acide acétique dont il n'a pu être débarrassé. Mis au contact d'une solution d'acide sulfurique, ou d'un sel, il se prenait aussitôt en un *gel* si épais qu'on pouvait retourner le vase sans qu'il s'en écoulât. Sa richesse en alumine n'était pourtant pas bien grande : 30 cm. laissaient à l'évaporation un résidu de 0 gr. 1420 qui contenait :

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0902
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,0516
	<hr/>
	0,1420

Cet hydrosol traité par une solution de savon d'un titre quelconque, se trouble immédiatement et prend un aspect *laiteux*, sans toutefois passer à l'état de *gel*. Le liquide blanc, ainsi produit, passe intégralement par les filtres les plus serrés. Si l'on abandonne au repos ces *suspensions d'alumine* obtenues avec des solutions de savon de diverses concentrations, on voit une floculation se produire, avec le temps, dans certaines *suspensions*, tandis que dans d'autres, il ne se produit aucun changement. La proportion de savon dissoute joue donc ici un rôle comme dans le cas de l'hydrosol ferrique et il importe d'opérer méthodiquement pour éclaircir la question.

J'ai donc préparé une série de solutions de savon, au nombre de 14, titrant respectivement :

$$\frac{1}{2,5}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{6}, \frac{1}{7}, \frac{1}{8}, \frac{1}{9}, \frac{1}{10}, \frac{1}{11}, \frac{1}{12}, \frac{1}{13}, \frac{1}{14}, \frac{1}{15} \text{ et } \frac{1}{16} \text{ p. c.}$$

Elles se trouvaient rangées dans des tubes en verre. Chacune d'elles a été agitée avec 2cc. d'hydrosol aluminique laissant à l'évaporation un résidu pesant 0.0108, ccm. ce qui correspond à 0.0061 d'alumine sèche (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); puis on a abandonné le tout au repos.

Le lendemain (15 heures après) *seuls* les tubes  $\frac{1}{8}$  et  $\frac{1}{16}$  avaient floculé et étaient clairs; les autres étaient restés dans leur état primitif, ou montraient seulement un commencement de floculation.

Le surlendemain, 39 heures après, le tube  $\frac{1}{4}$ , s'était éclairci à son tour de sorte que trois tubes étaient clarifiés. La floculation avait progressé dans tous les autres, mais surtout autour des tubes  $\frac{1}{8}$  et  $\frac{1}{16}$ , de sorte qu'il s'était produit trois régions claires. Notons encore que le tube  $\frac{1}{2,5}$  n'avait subi aucun changement.

Le troisième jour la clarification avait progressé en conservant son caractère.

On le voit, la clarification s'accuse comme si elle était *périodique* puisqu'elle revient trois fois dans une même série de solutions de composition décroissante.

J'ai répété ces opérations deux fois encore en ne changeant rien aux conditions premières, mais en élargissant les limites des concentrations des solutions de savon. J'ai ajouté à la tête de la série les concentrations : 4, 2 et 1 p. c. et à la queue de la série  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{40}$ ,  $\frac{1}{60}$  p. c. de manière que le nombre des tubes est devenu 20. Le *résultat a été le même* en ce qui concerne les trois régions de clarification plus rapide, la troisième région s'est trouvée même mieux encadrée parce que les trois tubes à faible concentration complémentaire étaient restés troubles. Tout au plus y avait-il, d'un essai à l'autre, un petit déplacement de ces régions. Mais du côté des concentrations fortes on a pu voir un fait de plus. Le tube à 1 p. c. n'avait pas floculé, alors que les deux précédents (2 et 4 p. c.) se dépouillaient déjà, notamment le 4 p. c., ainsi que tous les tubes suivants. Il y a donc à noter un *opti num* de suspen-

sion qui a lieu autour de la concentration à 1 p. c. et même une quatrième région de clarification, puisque la solution la plus concentrée (4 p. c.) était plus clarifiée que la solution à 2 p. c. La périodicité du phénomène semble donc réelle.

Si l'on détermine, à présent, le rapport pondéral dans lequel se trouvent le savon et l'alumine dans chacune des régions à grande clarification, on arrive à un résultat bien simple.

En effet, pour la première région, celle où la concentration est de  $\frac{1}{4}$  p. c. ou 0.25 gr. pour 100 cc. il y a  $\frac{0.25}{5} = 0.05$  gr. de savon présent dans les 20 cc. de la solution qui se trouvent dans le tube. D'autre part, on a introduit une quantité d'hydrosol renfermant

0.006 de  $Al_2O_3$ ; le rapport  $\frac{\text{savon}}{Al_2O_3}$  sera donc :  $\frac{0.050}{0.006} = 8.33$ . Si l'on

fait le même calcul pour chacune des deux régions suivantes à  $\frac{1}{8}$  p. c. et à  $\frac{1}{16}$  p. c., on trouve respectivement :

$$\frac{0.0250}{0.0060} = 4.26 \text{ et } \frac{0.0124}{0.0060} = 2.06.$$

Or, le nombre 8.33 peut être regardé comme double de 4.16 et celui-ci comme double de 2.06. La périodicité observée s'appuie donc sur une périodicité numérique. Cette circonstance est de nature à la faire regarder comme réelle.

Je dois ajouter que c'est elle surtout qui a dissipé, en moi, la crainte que j'avais, d'abord, d'être le jouet d'une illusion. Il serait prématuré de donner une explication de cette périodicité, mais il n'est peut être pas inutile de rappeler, à son sujet, qu'un fait semblable a déjà été observé. PAULI<sup>(10)</sup> en examinant l'influence de la concentration de certains sels sur la coagulation des albumines, a vu que celle-ci est successivement *facilitée* ou *suspendue* quand la concentration des solutions augmente. Il est possible que dans le cas qui nous occupe, il se produise aussi des changements profonds dans les molécules complexes des solutions. En tout état de cause, il est nécessaire de serrer le fait lui-même de plus près avant d'essayer de l'expliquer.

J'ai donc répété ces expériences en variant, cette fois, la quantité d'hydrosol aluminique mêlée aux 20 solutions de savon.

Si l'on emploie une quantité d'hydrosol plus faible de moitié

(0.003 de  $Al_2O_3$  au lieu de 0.006), la région de clarification est déplacée vers les concentrations plus faibles des solutions de savon. La clarification complète a commencé dans la solution à  $\frac{1}{16}$  p. c. et s'est étendue jusque dans la solution  $\frac{1}{20}$  après 16 heures de repos. On remarquera que dans la concentration  $\frac{1}{16}$  p. c., 20 cc. de solution de savon renferment 0.0124 gr. de savon et que le rapport de cette quantité à  $Al_2O_3$  est :  $\frac{0.0124}{0.003} = 4.1$  c'est-à-dire dans l'un des rapports trouvés plus haut.

Dans la concentration  $\frac{1}{20}$  p. c., à la vérité, ce rapport tombe à 5.33. Ensuite, le liquide de concentration  $\frac{1}{8}$  a subi un commencement de clarification, tandis que les autres sont restés troubles. En un mot, la périodicité du phénomène s'observe encore cette fois, mais d'une façon plus estompée.

Dans un autre essai, j'ai augmenté la concentration de l'hydrosol, elle a été 2.43 fois plus forte que celle du premier essai. La floculation s'est déplacée, cette fois, vers les concentrations plus fortes notamment vers celle à  $\frac{1}{2.5}$  p. c.. Toutes les autres sont restés troubles d'une façon constante.

Le phénomène de périodicité ne se marque donc plus cette fois. Il ne faudrait cependant pas conclure à sa disparition. En effet, j'ai constaté que si l'on mêle de l'hydrosol avec une solution de savon de manière que le poids de  $Al_2O_3$  présent l'emporte sur celui du savon, il ne se produit plus aucune clarification dans les délais ordinaires. De même, des expériences spéciales ont montré que si le savon est en très grand excès, environ 20 fois le poids de  $Al_2O_3$ , on rencontre encore un *optimum* de suspension. Si l'excès est plus grand encore, environ 80 fois, la sédimentation a de nouveau lieu.

On voit que l'on se trouve en présence de phénomènes très compliqués qu'il serait téméraire de tenter de mettre au point pour le moment. Nous porterons de préférence notre attention sur la composition du précipité de *savon-alumine* et nous nous demanderons si celui-ci est de la nature de la combinaison d'adsorption *savon-hydroxyde ferrique* que nous avons fait connaître dans le chapitre précédent.

Ce précipité est pulvérulent, quand il est desséché; il diffère donc complètement du savon d'alumine qui forme comme on sait, une masse poisseuse et finalement cornée (quand il est tout à fait sec). Cette différence rapproche ce précipité du composé ferrique correspondant.

(10) A. MULLER. *Allgem. Chemie der Kolloide*. Leipzig, 1907, p. 73.

Incinéré, ce précipité laisse des cendres composées pour les trois quarts de  $Al_2O_3$  et pour le dernier quart de  $Na_2CO_3$ . En tenant compte des poids moléculaires de  $Al_2O_3$  et de  $Na_2CO_3$ , on trouve alors que pour une molécule de  $Na_2CO_3$  il y a très exactement 3 molécules de  $Al_2O_3$ . Il en résulte donc que, abstraction faite de l'eau d'hydratation que la substance renferme, on y trouve trois molécules d'alumine pour deux de savon sodique.

C'est donc encore une combinaison d'adsorption, mais renfermant, pour la même proportion de savon, près de six fois moins d'alumine que d'hydrate ferrique.

Il faut ne pas perdre de vue, d'autre part, que l'hydrosol aluminique qui a servi dans ces expériences, renfermait encore un peu d'acétate d'aluminium et que celui-ci a dû réagir par double décomposition avec le savon. Les précipités obtenus ne pouvaient donc pas être absolument purs. C'est cette considération, qui m'a engagé à ne pas pousser plus loin l'analyse quantitative du produit.

Quoi qu'il en soit de cette lacune, on doit conclure, néanmoins, que le savon agglutine l'hydrosol d'alumine comme il agglutine l'hydrosol ferrique et que, dans l'un et dans l'autre cas, la rapidité avec laquelle la combinaison d'adsorption floccule et se dépose, dépend surtout des proportions des matières mêlées et secondairement d'autres facteurs non encore bien définis.

#### CHAPITRE IV.

##### *Les solutions de savon et l'acide silicique, l'argile et la cellulose*

Dans ce dernier chapitre se trouvent réunis les résultats obtenus en traitant les solutions de savon par l'acide silicique, l'argile ou la cellulose. Ces résultats étant une confirmation de ceux qui ont été obtenus précédemment avec le noir de fumée, la sanguine et l'alumine nous pouvons nous borner à les énoncer sans trop entrer dans le détail des opérations.

##### 1° *L'acide silicique.*

L'acide silicique employé provenait de la décomposition d'une solution de silicate de sodium par l'acide chlorhydrique. Il contenait encore 11.45 p. c. après dessiccation; sa formule était donc  $7SiO_2 \cdot 3H_2O$ , car celle-ci conduit à 11.39 p. c. d'eau.

L'acide silicique enlève, par agglutination, une partie du savon dissous; il forme une combinaison d'adsorption avec le *savon basique* tandis que du *savon acide* reste en solution.

En effet, si l'on agite 300 ccm, de solution de savon avec environ 2 grammes d'acide silicique, le liquide titre *moins*, après clarification et la proportion de *cendres* diminue dans le savon. Le tableau VIII résume les observations qui ont été faites.

TABLEAU VIII.

	TITRE P. C. DE SAVON.	CENDRES p. c.
Solution témoin . . . . .	2.00	16.15
Solution agitée. . . . .	<u>1.74</u>	<u>17.44</u>
Diminution. . . . .	0.23	0.71
Solution témoin . . . . .	1.06	18.29
Solution agitée. . . . .	<u>1.02</u>	<u>17.36</u>
Diminution. . . . .	0.04	0.93
Solution témoin . . . . .	0.55	18.21
Solution agitée. . . . .	<u>0.53</u>	<u>16.60</u>
Diminution. . . . .	0.02	1.61

L'acide silicique décompose donc les solutions de savon et entraîne une partie *basique*, puisque le p. c. des cendres tombe d'une manière constante.

On remarquera que la diminution du titre en savon n'est pas en relation simple avec le titre primitif; elle va en diminuant beaucoup plus rapidement que celui-ci.

La diminution des cendres, au contraire augmente quand la solution de savon est moins concentrée.

La raison de cette anomalie se découvre si, au lieu de laisser les solutions se clarifier par le repos, on les clarifie par filtration

aussitôt après leur agitation avec l'acide silicique. On constate alors qu'il passe de l'acide silicique par le filtre <sup>(11)</sup> et d'autant plus que le titre de savon est plus faible.

En effet, le p. c. des cendres laissées par l'incinération du résidu d'évaporation des filtrats augmente comme le montre le tableau IX.

TABLEAU IX.

TITRE DES SOLUTIONS.	CENDRES P. C.
1.00 p. c. . . . .	17.36
$\frac{1}{4}$ p. c. . . . .	16.25
$\frac{1}{8}$ p. c. . . . .	20.67
$\frac{1}{16}$ p. c. . . . .	24.16
$\frac{1}{32}$ p. c. . . . .	39.72
$\frac{1}{64}$ p. c. . . . .	55.83

Si l'on tient compte encore du fait que les solutions de titre plus élevé passent par les filtres avec une extrême lenteur et que celles dont le titre est supérieur à 1 p. c. finissent par boucher les filtres après passage de 15 à 20 ccm. de liquide, on reconnaîtra que le savon forme avec l'acide silicique, une agglutination dont la grosseur des grains est en relation directe avec la masse de savon dissous. Ces grains étant retenus par le filtre, le liquide qui passe alors doit nécessairement être privé de silice. On voit aussi que, comme pour le noir de fumée et la sanguine, le savon favorise (en solution étendue) le passage de la silice par le filtre. On trouve une preuve directe de ce fait, si l'on compare ce qui passe d'acide silicique par le filtre dans le cas d'emploi d'eau pure et dans le cas de l'eau de savon.

Dans le premier cas 300 ccm. d'eau pure filtrée après agitation

(11) C'étaient des filtres DREVERHOFF, n° 402.

avec la silice, ont laissé, à l'évaporation, un résidu pesant 0.0012gr. ; dans le second cas, 300 ccm. d'eau de savon agitée avec de la silice ont donné un résidu de silice pesant 0.0450 après destruction de savon : soit donc 37 fois plus.

On conçoit maintenant que, si on laisse les liquides s'éclaircir au repos, ce soient les plus concentrés qui se trouvent le plus dépouillés de leur savon par suite de l'agglutination qui se produit avec les grains de silice qui se déposent.

Le fait de la décomposition du savon par la silice, en savon basique et en savon acide, a été vérifié, aussi, directement à l'aide de la phénolphtaléine. A cet effet, on a préparé d'abord 100 ccm. d'une solution de savon à 1 p. c. et constaté qu'elle se colorait en rouge par la *phph* ; ensuite on a agité de l'eau pure avec de la silice et constaté la neutralité du liquide. Enfin, la solution de savon a été agitée avec cette silice neutre et elle ne s'est plus colorée par la *phph*, ce qui prouve bien que la silice entraîne avec elle le composé basique.

Le savon basique qui se combine par adsorption avec la silice ne forme toutefois pas une combinaison bien stable. En agitant le corps avec 40 à 50 fois son volume d'eau, le savon basique passe en solution ; on le constate au moyen de la *phph*. Après avoir répété ce lavage deux fois encore, la *phph* : ne marquait plus et la silice desséchée n'a plus noirci lors de la calcination.

Enfin, j'ai examiné l'influence de la concentration des solutions de savon sur la vitesse de sédimentation de l'acide silicique.

Comme précédemment, j'ai préparé une série de solutions de savon, depuis le titre de 2 p. c. jusqu'au titre  $\frac{1}{512}$  p. c. et je les ai agitées avec des quantités égales de silice puis abandonnées au repos. Le lendemain les solutions à 2 p. c. et à 1 p. c. étaient presque clarifiées ; les solutions à  $\frac{1}{2}$  et à  $\frac{1}{4}$  p. c. étaient plus troubles, la solution à  $\frac{1}{8}$  était complètement claire, la solution à  $\frac{1}{16}$  était plus trouble et à partir de là, la clarification progressait régulièrement jusqu'à la solution  $\frac{1}{512}$  p. c. qui était presque claire.

On remarque donc ici également des manifestations de périodicité : les solutions les plus concentrées se dépouillent aussi vite que les plus étendues, la solution à  $\frac{1}{8}$  p. c. donne le maximum de clarification et à  $\frac{1}{16}$  et  $\frac{1}{2}$  p. c. se produisent deux maxima de trouble.

Chacune de ces solutions ayant reçu de la silice en excès, il n'y a pas eu lieu de procéder à une analyse.

## 2° Les solutions de savon et l'argile.

L'argile employée était la variété dite « terre 'Andenne » en usage pour les poteries ; elle renfermait 25.07 % de  $Al_2O_3$ , 61.50 de  $SiO_2$  et 13.43 p.c. d'eau, et donnait avec de l'eau pure une suspension très persistante.

L'argile agit sur la solution de savon d'une manière beaucoup plus prononcée que le noir de fumée, l'hydrate ferrique l'alumine ou la silice : non seulement elle entraîne avec elle une plus forte proportion de savon quand elle se dépose, mais elle est plus abondamment retenue en suspension par la partie du savon qui reste dissoute.

A cause de la lenteur énorme avec laquelle se clarifient les solutions de savon mêlées avec de l'argile, j'ai dû procéder à la filtration des liquides à analyser, mais chaque fois une solution de savon-témoin, non mêlée avec de l'argile, a été versée sur un filtre identique et les deux filtrats ont été comparés.

Cette précaution n'est pas superflue parceque, comme on le verra plus loin, le savon en solution change de composition au contact du filtre.

Voici les données d'un essai : de l'eau de savon à 1/2 p. c. a été agitée avec un poids quelconque d'argile. Après filtration, la solution-témoin, A, a laissé un résidu d'évaporation de 0.1040 sur 20 ccm., qui a donné 0.0180 de cendre, ou 17.30 p. c.

La solution agitée avec l'argile, B, a donné, de même, un résidu de 0.0558 laissant 0.0204 de cendres, ou 36.56 p. c.

Ce surplus de cendres est dû, nécessairement à la présence de l'argile dans le liquide filtré et, cependant, celui-ci paraissait limpide sur 20 ccm.

Si l'on fait abstraction de l'eau d'hydratation de l'argile crue, on peut se renseigner, par un calcul approximatif, sur la proportion de savon enlevée à la solution par l'argile.

En effet, le résidu pesant 0.1040 (de A) a laissé 0.0180 de cendres ; il a donc perdu pendant l'incinération :  $1.1040 - 0.0180 = 0.0860$ .

D'autre part, le résidu pesant 0.0558 de B, a laissé 0.0204 de cendres, il a donc perdu  $0.0588 - 0.0204 = 0.0384$ .

Or, si dans A, 0,0860 correspondent à 0.1040 de savon, 0.0354 correspondront à X de savon dans B (abstraction faite de l'eau d'hydratation de l'argile).

On trouve :  $X = 0.0428$  ; donc B renferme :  $0.0558 - 0.0428 = 0.0130$  d'argile. — En résumé donc :

A contient : 0.1040 de savon sur 20 ccm. et B contient dans le même volume :

0.0428 de savon	}
0.0130 d'argile	
0.0558	

Le solution qui renfermait à l'origine 0.1040 de savon n'en renferme plus que 0.0428 après agitation avec l'argile, elle a donc perdu  $0.1040 - 0.0428 = 0.0612$ , ou près de 60 p. c.

J'ai répété cet essai en me servant, cette fois, d'argile calcinée, à l'effet de constater si l'eau d'hydratation a une influence sur l'agglutination du savon.

Les solutions de savon qui ont été agitées avec de l'argile calcinée en poudre, se clarifient aisément ; on peut donc opérer commodément sur un volume plus grand de liquide, par exemple sur 100 ccm., ce qui diminue les erreurs d'observation. En agissant comme précédemment, on trouve qu'une solution à 1/2 p. c. perd 19,86 p. c. de son savon et qu'une solution à 1/4 p. c. en perd 20.30 p. c. (Dans le cas présent, les calculs ne sont plus approximatifs, mais exacts). L'influence de l'eau d'hydratation de l'argile sur l'agglutination du savon est donc énorme : elle va du simple au triple, environ, dans une solution à 1/2 p. c.

Les faits précédents prouvent déjà que le savon facilite aussi le passage de l'argile par le filtre, mais ils ne donnent pas la mesure de cette action. Il s'agit donc de compléter ces observations.

Comme élément de comparaison, on a filtré d'abord de l'eau délayée avec de l'argile et prélevé 100 cc. du filtrat ; ceux-ci ont laissé 0 gr. 0122 de résidu à l'évaporation. On a délayé ensuite de l'argile dans une solution de savon à 1 p. c. et soumis le liquide à la filtration. Cette fois, sur 100 cc. du filtrat, on a recueilli 3 gr. 5043 de résidu qui avait la composition suivante :

Argile . . . .	2.5197
Savon . . . .	0.9846
	3.5043

qui montre que  $1.0000 - 0.9846 = 0$  gr. 0154 de savon sont restés sur le filtre. La comparaison des nombres 2.5197 et 0.0122 qui se

rappellent aux quantités d'argile passées par les filtres, fait voir que dans la solution de savon, il passe plus de 206 fois plus d'argile par le filtre que dans l'eau pure ! Si l'on poursuit la filtration, on constate même que la presque totalité de l'argile passe par le filtre.

En variant le titre des solutions de savon, on arrive à d'autres résultats.

Avec une solution de savon à 1/2 p. c., il est passé 1 gr. 7122 d'argile et 0.4818 de savon par 100 ccm. Avec une solution à 1/4 p. c. les premières gouttes qui passent par le filtre sont troubles et contiennent donc de l'argile, mais bientôt le *filtre se forme* et le reste du liquide passe limpide, ou à peu près. Avec une solution à 1/8 p. c. on observe les mêmes faits. Il est intéressant de s'assurer si le savon passe alors dans le filtrat limpide ou s'il est retenu par l'argile restée sur le filtre. On a évaporé d'abord 100 cc. du filtrat limpide de la solution à 1/4 p. c. et pesé le résidu ; on a obtenu 0 gr. 1072. Or, ces 100 cc. renfermant à l'origine 0.2500 de savon, on doit conclure que l'argile a retenu plus de la moitié de savon  $\frac{0.2500}{0.1072} = 2.33$ .

Le filtrat de la solution à 1/8 p. c. n'étant pas absolument limpide, n'a pas été examiné.

Ces essais montrent clairement que le savon reste attaché à l'argile ; en effet, avec les solutions à 1 p. c. à 1/2 p. c., on a obtenu un filtrat très trouble, c'est-à-dire chargé d'argile, mais en revanche, la presque totalité du savon a passé par le filtre : (0.9846 contre 1.0000 et 0.4818 contre 0.5000).

A partir de la solution 1/4 p. c., l'argile reste sur le filtre et le filtrat renferme moins de la moitié du savon (0.1072 contre 0.2500).

Les essais de clarification spontanée des mélanges d'argile et de savon n'ont pas permis d'observer le moindre fait valant d'être retenu : la clarification marche trop lentement et les solutions les plus concentrées de savon ont alors le temps de s'altérer. J'ai tenu cependant à m'assurer si la quantité d'argile restée en suspension dans diverses solutions de savon, après un temps déterminé, est en relation simple avec la concentration en savon. J'ai donc déterminé la proportion d'argile qui se trouve dans 100 ccm. de diverses solutions après 16 heures de repos. Je suis arrivé aux résultats du tableau X.

TABLEAU X.

TITRE p. c. EN SAVON.	4	3	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	Eau pur.
Argile en suspension dans 100 ccm. . . . .	6.90	4.99	2.99	3.10	2.91	2.7	2.08	0.35	0.044	0.04

Si l'on rapporte la quantité d'argile à la quantité de savon présente dans les 100 ccm. on trouve respectivement :

1.72 — 1.66 — 1.50 — 3.10 — 5.8 — 10.8 — 16.62 — 5.06 — 1.4

c'est-à-dire qu'il se produit un *maximum* bien marqué dans la solution de concentration 1/8. Il est très remarquable que cette concentration est aussi celle qui a joué un rôle principal dans les suspensions examinées antérieurement. Le fait vaut d'être souligné si même il ne peut être expliqué aujourd'hui. L'irrégularité d'allure des premiers nombres du tableau précédent a peut-être sa raison d'être dans la viscosité plus grande des solutions de savon à 2.3 ou 4 p. c. J'ai déterminé ces viscosités en prenant pour *unité* celle de la solution à 1 p. c. J'ai trouvé :

3.2. — 2.4. — 1.0. — 0.55. — 0.29. — 0.13. — 0.06. — 0.02

nombres qui montrent en effet que la viscosité grandit rapidement avec la concentration ; ils montrent aussi que la viscosité n'éprouve aucune irrégularité dans la solution 1/8 p. c. et que l'anomalie signalée plus haut ne peut lui être attribuée.

A titre de renseignement, j'ajouterai que j'ai déterminé aussi la vitesse de sédimentation de l'argile dans des solutions de plus en plus faibles depuis 26 p. c. jusque  $\frac{1}{1024}$  p. c. Le résultat est que l'argile sédimente rapidement et avec la même vitesse à peu près dans toutes les solutions depuis 26 p. c. jusque et y compris 1/4 p. c.

A partir de là, la sédimentation se ralentit jusqu'à la concentration 1/32 p. c. où se trouve un *minimum*. Au delà de ce point elle reprend en vitesse et dans la solution à  $\frac{1}{1024}$ , elle a presque la même vitesse que dans l'eau pure. En somme il y a donc dans

ce cas simple également un *optimum* de suspension qui règne autour de la concentration 1/32 p. c.

### 3° *Les solutions de savon et la cellulose.*

Il s'agit de savoir si la cellulose décompose, elle aussi les solutions de savon et si elle forme avec celui-ci une combinaison d'adsorption.

A cet effet, j'ai agité du papier à filtrer, en petits fragments, avec une solution titrée de savon à 18.55 p. c. de cendres. Une détermination des cendres dans les résidus d'évaporation de trois essais successifs a donné respectivement : 18.23 ; 18.03 et 17.84 soit en moyenne 18.03, c'est-à-dire 0.52 de moins que le témoin. La solution de savon se décompose donc, le savon acide se localisant davantage dans la solution.

J'ai constaté, ici aussi, que le titre de la solution de savon a de l'influence sur la profondeur de la décomposition : si le titre est inférieur à 1 p. c., la décomposition est nulle, ou du moins ne se marque-t-elle pas. Au contraire, les concentrations plus élevées donnent des résultats bien accusés.

On remarquera que le papier absorbant le *savon basique*, fonctionne donc à l'inverse du noir de fumée, de la sanguine, etc., et que dès lors il n'est pas surprenant que ces derniers corps adhèrent facilement au papier des filtres et finissent même par les boucher totalement. Si l'on intervient alors avec une solution de savon, le départ du dépôt devra se faire tout naturellement.

---

En résumé, ces essais prouvent, à suffisance, je crois, que l'action détersive des solutions de savon a pour cause la formation d'une combinaison d'adsorption avec la matière à enlever, combinaison qui a perdu, dans une large mesure, le pouvoir adhésif que possédaient ses éléments avant leur réunion.

---