

Observations sur l'action détersive des solutions de savon.

QUATRIÈME ET DERNIÈRE COMMUNICATION.

LES SOLUTIONS DE SAVON ET L'ACIDE SILICIQUE, L'ARGILE ET LA CELLULOSE.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, (Classe des sciences), n° 12, pp. 1128-1139, 1909
et *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, t. XXIV, p. 46, 1910.)

Dans ce dernier article 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 ou l'alumine, nous pouvons nous borner à les énoncer, sans entrer dans le détail des opérations.

1° *Les solutions de savon et 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 11.43 % d'eau après dessiccation; sa formule était donc $7\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, car celle-ci conduit à 11.39 % 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 20 centimètres cubes 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 suivant résume les observations qui ont été faites :

	Titre % de savon.	Cendres %.
Solution témoin	2.00	18.15
Solution agitée	1.74	17.44
Diminution.	0.26	0.71
Solution témoin	1.06	18.29
Solution agitée	1.02	17.36
Diminution.	0.04	0.93
Solution témoin	0.55	18.21
Solution agitée	0.53	16.60
Diminution.	0.02	1.61

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

On remarquera que la diminution de la quantité de savon n'est pas en relation simple avec le titre primitif; elle va en diminuant, beaucoup plus rapidement que celle-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 (*) et *d'autant plus que le titre en savon est plus faible*. En effet, le *pour cent* des cendres laissées par l'incinération du résidu d'évaporation des filtrats augmente comme le montre le tableau suivant :

Titre des solutions.	Cendres %.
1 %	17.36
1/4 »	16.25
1/8 »	20.67
1/16 »	24.16
1/32 »	39.72
1/64 »	45.83

(*) C'étaient des filtres Dreverhoff n° 402.

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 % finissent par boucher les filtres après passage de 15 à 20 centimètres cubes 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. Ceux-ci étant retenu par le filtre, le liquide qui passe ensuite doit nécessairement être privé de silice. On voit aussi que, comme pour le noir de fumée ou 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, 500 centimètres cubes d'eau, filtrée après agitation avec la silice, ont laissé, à l'évaporation, un résidu pesant 0^{gr}0012; dans le second cas, 500 centimètres cubes d'eau de savon agitée avec de la silice ont donné un résidu de silice pesant 0.0450, après destruction du savon, soit donc trente-sept fois plus.

On conçoit maintenant que si on laisse les liquides se clarifier par le repos, ce soient les plus concentrés qui se trouvent le plus dépouillés de leur savon, par suite de l'agglutination plus aisée 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 centimètres cubes d'une solution de savon à 1% 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 quarante à cinquante 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 marque plus, et la silice desséchée ne noircit plus 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 % jusqu'au titre de $\frac{1}{512}$ % et je les ai agitées avec des quantités égales de silice, puis abandonnées au repos. Le lendemain, les solutions à 2 % et à 1 % étaient presque clarifiées, les solutions à $\frac{1}{2}$ et à $\frac{1}{4}$ % étaient plus troubles, la solution à $\frac{1}{8}$ % était complètement claire, la solution à $\frac{1}{16}$ % était la plus trouble, et à partir de là, la clarification progressait régulièrement jusqu'à la solution $\frac{1}{512}$ %, 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 $\frac{1}{8}$ % donne le maximum de la clarification, et à $\frac{1}{16}$ % et $\frac{1}{2}$ % 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 d'Andenne*, en usage pour la poterie; elle renfermait 25.07 % de Al_2O_3 , 61.50 % de SiO_2 et de 15.45 % d'eau, et donnait avec 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 dissous.

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 ensuite été comparés.

Cette précaution n'est pas superflue, parce que, 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 $\frac{1}{2}$ % a été agitée avec un poids quelconque d'argile. Après filtration, la solution témoin A a laissé un résidu d'évaporation de 1.1040 sur 20 centimètres cubes, qui a donné 0.0180 de cendres ou 17.50 %.

La solution agitée avec l'argile a donné, de même, un résidu de 0.0558 laissant 0.0204 de cendres, ou 56.56 %. Ce surplus des cendres est dû nécessairement à la présence d'argile dans le liquide filtré, et cependant, celui-ci paraissait limpide sur 20 centimètres cubes. 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 la combustion $0.1040 - 0.0180 = 0.0860$.

D'autre part, le résidu pesant 0.0558 (de B) a laissé 0.0204 de cendres; il a donc perdu $0.0558 - 0.0204 = 0.0554$.

Or, si dans A 0.0860 correspond à 0.1040 de savon, 0.0554 correspond à x de savon dans B (abstraction faite de l'eau d'hydratation de l'argile).

On trouve $x = 0.0428$; donc B renferme

$$0.0558 - 0.0428 = 0.0130 \text{ d'argile.}$$

En résumé, donc,

A contient	0.1040	de savon sur 20 centimètres cubes.
B contient	0.0428	de savon sur 20 centimètres cubes.
	0.0130	d'argile sur 20 centimètres cubes.
	0.0558	

La 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 %.

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 centimètres cubes, ce qui diminue les erreurs d'observation.

En agissant comme précédemment, on trouve qu'une solution à $\frac{1}{2}$ % perd 18.86 % de son savon et qu'une solution à $\frac{1}{4}$ % en perd 20.50 %. (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 passe du simple au triple, environ, dans la solution à 1/2 %.

* * *

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 centimètres cubes du filtrat; ceux-ci ont laissé 0^{sr}0122 de résidu à l'évaporation. On a délayé ensuite la même quantité d'argile dans une solution de savon à 1 % et soumis le liquide à la filtration. Cette fois, sur 100 centimètres cubes du filtrat on a recueilli 3^{sr}5045 de résidu, qui avait la composition suivante :

Argile	2.5197
Savon	0.9846
	<hr/>
	3.5043

ce qui montre que 1.0000 — 0.9846 = 0^{sr}0154 de savon sont restés sur le filtre.

La comparaison des nombres 2.5197 et 0.0122, qui se rapportent aux quantités d'argile passées par les filtres, fait voir qu'avec la solution de savon il passe au delà de 206 fois plus d'argile par le filtre qu'avec 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 %, il est passé 1^{sr}7122 d'argile et 0^{sr}4818 de savon par 100 centimètres cubes. Avec une solution à 1/4 %, 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 %, 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 donc évaporé d'abord 100 centimètres cubes du filtrat limpide de la solution à 1/4 % et pesé le résidu ; on a obtenu 0^{sr}1072. Or, ces 100 centimètres cubes renfer-

mant à l'origine 0.2500 de savon, on doit conclure que l'argile a retenu plus de la moitié du savon :

$$\left(\frac{0.2500}{0.1072} = 2.33 \right).$$

Le filtrat de la solution à 1/8 %, 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 % et à 1/2 %, 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 1.000 et 0.4818 contre 0.5000).

A partir de la solution à 1/4 %, 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 nouveau 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 centimètres cubes de diverses solutions, après dix-huit heures de repos. Je suis arrivé aux résultats suivants :

Titre % en savon.	Argile en suspension dans 100 cc.
4 %	6.90
3 »	4.99
2 »	2.99
1 »	3.10
1/2 »	2.91
1/4 »	2.7
1/8 »	2.08
1/16 »	0.35
1/32 »	0.044
Eau pure	0.007

Si l'on rapporte la quantité d'argile à la quantité de savon présente dans les 100 centimètres cubes, on trouve respectivement :

1.72 — 1.66 — 1.50 — 3.10 — 5.8 — 10.8 — 16.62 — 5.06 — 1.40,

c'est-à-dire qu'il se produit un *maximum* bien marqué dans la solution de concentration $\frac{1}{8}$. 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 %. J'ai déterminé ces viscosités en prenant pour *unité* celle de la solution à 1 %; j'ai trouvé

3.0 — 2.4 — 1.0 — 0.55 — 0.29 — 0.13 — 0.06 — 0.02,

nombres qui montrent qu'en effet la viscosité grandit rapidement avec la concentration; ils montrent aussi que la viscosité n'éprouve aucune irrégularité dans la solution $\frac{1}{8}$ % 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 calcinée dans des solutions de plus en plus faibles, depuis 2.6 % jusque $\frac{1}{1024}$. Le résultat est que l'argile sédimente rapidement et avec la même vitesse, à peu près, dans toutes les solutions depuis 2.6 % jusques et y compris $\frac{1}{4}$ %. A partir de là, la sédimentation se ralentit jusqu'à la concentration $\frac{1}{32}$ %, 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 $\frac{1}{32}$ %.

5° 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 % de cendres.

Une détermination des cendres dans les résidus d'évaporation de trois essais successifs a donné respectivement : 18.23, 18.05 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 %, 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 ensuite avec une solution de savon, le départ du dépôt se fait 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 les matières à enlever, combinaison qui a perdu, dans une large mesure, le pouvoir adhésif que possédaient ses éléments avant leur réunion.
