

OPÉRATIONS PHARMACEUTIQUES

Les opérations pharmaceutiques sont indispensables à connaître pour la préparation des médicaments. Il y a plus : suivant que l'on emploie tel ou tel procédé, on peut obtenir des médicaments qui sont loin de remplir les mêmes indications thérapeutiques, bien qu'au premier abord les différences paraissent insignifiantes.

L'oxyde jaune de mercure, formé par précipitation, est plus actif que l'oxyde rouge, obtenu par la décomposition de l'azotate de mercure sous l'influence de la chaleur, et cependant ces deux corps ont exactement la même composition chimique.

On reprend l'extrait d'opium par l'eau ; au moyen de cette petite manipulation, que l'on serait tenté de regarder comme superflue, on sépare de la résine et de la narcotine.

Le Codex prescrit avec raison de préparer l'extrait de gaïac par décoction : traitée par macération, ou même par infusion, la poudre de gaïac donne un médicament à peu près inerte.

Tantôt les opérations pharmaceutiques se réduisent à une simple action mécanique ou à l'emploi du calorique, tantôt elles consistent dans l'emploi d'un véhicule approprié. On peut donc les diviser en trois séries :

1° Celles qui exigent seulement l'intervention de la chaleur : la torréfaction, la calcination, la carbonisation, la décrépitation, la fusion, la solidification, la sublimation.

2° Celles qui sont purement mécaniques, comme l'expression, la filtration, la pulvérisation, la cribration, etc.

3° Celles dans lesquelles on fait intervenir un liquide : la macération, l'infusion, la digestion, la lixivation, la distillation.

A la suite des généralités dans lesquelles nous allons entrer, nous rattacherons les médicaments qui résultent plus spécialement des opérations correspondantes, comme le noir animal, le charbon végétal, les poudres médicamenteuses, la glace artificielle, etc. Observons toutefois que cette marche ne saurait être généralisée, parce qu'il est rare qu'un médicament n'exige, pour être préparé, qu'une seule manipulation, ce qui implique, en général, la nécessité de séparer les modes opératoires de leurs applications pharmaceutiques.

CHAPITRE PREMIER

TORRÉFACTION : CAFÉ, CHICORÉE; CACAO; FÉCULE; ÉPONGES. —
CALCINATION : CREUSETS. — DÉCRÉPITATION. — CARBONISATION :
CHARBON ANIMAL, CHARBON VÉGÉTAL, NOIR DE FUMÉE.

Torréfaction.

Nous avons vu que la dessiccation avait simplement pour objet d'enlever aux plantes leur eau de végétation, en évitant autant que possible toute altération du parenchyme. Dans la torréfaction, au contraire, il y a toujours altération partielle, soit parce que la chaleur fait disparaître des matières volatiles, inutiles ou nuisibles, soit parce qu'elle a pour effet de modifier certains principes immédiats.

La torréfaction se fait de deux manières : tantôt elle s'effectue dans des vases peu profonds, dans une capsule de porcelaine ou dans une bassine chauffés directement à feu nu ou au bain de sable, en ayant soin d'agiter constamment la matière avec une spatule afin d'uniformiser l'action de la chaleur; tantôt on renferme le produit dans un cylindre de tôle que l'on fait tourner sur son axe au-dessus d'un foyer de bois ou de charbon. Cet instrument, qui porte improprement le nom de *brûloir*, est d'un usage vulgaire pour la torréfaction du café.

La torréfaction était autrefois très usitée. On s'en servait pour dissiper, disait-on, le principe vireux de l'opium; pour faire perdre à la rhubarbe ses propriétés laxatives et lui conserver seulement ses vertus astringentes; pour rendre les glands amers et astringents; dans l'industrie, on torréfie encore parfois les se-

mences huileuses pour en dessécher le mucilage, afin de faciliter ensuite l'extraction de l'huile; mais comme ce procédé fait toujours subir aux huiles une altération sensible, il n'est applicable qu'à celles qui sont destinées aux arts et à l'éclairage. Il doit être rejeté de l'usage médical. Bref, la torrification ne s'applique plus guère qu'au café, à la chicorée, au cacao, à la fécule et aux éponges.

Café. — D'après Payen, le café contient :

De la caféine, de l'acide cafétannique, des matières grasses, azotées et sucrées, des sels.

La caféine, $C^{16}H^{10}Az^4O^4$, découverte par Runge en 1820, identifiée par Jobst et Muller avec la théine, découverte dans le thé en 1827 par Oudry, est un alcaloïde faible, cristallisable, fusible à 178° et même volatilisable. Tandis qu'elle est peu soluble dans l'eau froide et surtout dans l'éther, elle se dissout facilement dans l'alcool et dans le chloroforme. Elle existe dans la semence : en partie à l'état de liberté, car on peut en extraire directement par épuisement au moyen du chloroforme; en partie combinée à un tanin, l'acide cafétannique, sous forme de cafétannate double de caféine et de potasse (chlorogénate double de Payen).

Elle existe non seulement dans le café et dans le thé, mais aussi dans plusieurs autres végétaux, comme le *Paullinia sorbilis*, l'*Ilex paraguayensis*.

Au point de vue de la torrification, sa propriété caractéristique est la suivante : quand elle est combinée à un acide organique susceptible de lui céder de l'hydrogène, ce qui est son cas naturel, elle dégage à chaud de la méthylamine; il en est de même quand on la traite par la potasse caustique. Ajoute-t-on à une infusion de café torréfié une solution alcaline, on perçoit alors aisément l'odeur désagréable de l'alcaloïde volatil de M. Wurtz.

D'après Payen, une torrification trop avancée détruit complètement le sel double; sous l'influence d'une chaleur modérée, l'altération est moins profonde, le sel double est partiellement décomposé avec mise en liberté d'une partie de la caféine.

Le café renferme plusieurs matières aromatiques, peu ou point solubles dans l'eau; les plus solubles sont les plus importantes et celles qui paraissent être de préférence modifiées par le calorique.

Elles sont intimement unies à la matière grasse, qui existe toujours en quantité notable, 13 p. 100 environ dans le café moka. L'essence la plus soluble, que l'on peut isoler par une distillation très ménagée à une température qui ne doit pas dépasser 90 à 100°, possède une odeur si pénétrante, qu'une seule gouttelette communique à un litre de lait l'arome du café.

Payen a constaté que le café perd d'autant plus de ses principes solubles et de ses matières azotées, que la torrification est plus avancée; qu'il en est de même de l'arome, lequel finit par prendre une odeur empyreumatique. Il ne faut donc faire éprouver au café qu'une torrification légère, de manière à ce que la perte ne dépasse jamais 20 p. 100. D'après Dausse, les cafés américains doivent subir un déchet de 20 p. 100; ceux de Bourbon et d'Afrique, 16 à 18 p. 100; ceux de Moka et de Java, 15 à 16 p. 100, au plus.

En résumé, la torrification du café amène certaines modifications partielles : 1° dans la caféine; 2° dans les principes aromatiques; 3° dans l'acide cafétannique.

Chicorée. — La torrification communique à la racine de chicorée sauvage, *Cichorium intybus*, de la famille des Composées, une amertume et un arome qui se rapproche quelque peu de celui du sucre caramélisé.

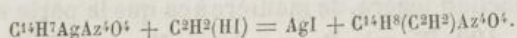
Cette fabrication, proposée en 1771 par Valmont de Bomare, tenue d'abord secrète pendant une trentaine d'années, est devenue industrielle en Belgique et dans les départements du nord de la France. La racine est coupée en morceaux, desséchée dans des étuves, puis torrifiée dans des brûloirs. On lustre les morceaux, appelés cossettes, avec une petite quantité de beurre, on les pulvérise ensuite et on débite la poudre qui en résulte sous le nom de *café-chicorée*. D'après Dausse le déchet est de 28 p. 100.

La poudre de chicorée, ainsi préparée, doit être d'un brun noirâtre, d'une saveur amère, douée d'une odeur aromatique non désagréable.

Cacao. — Le cacao est la semence du cacaotier, *Theobroma cacao* (Byttneriacées), arbre originaire du nouveau monde et naturalisé aux Antilles. Il se compose d'un tégument scarieux, brun fauve ou rougeâtre, recouvrant un embryon de même couleur, d'une odeur

faible et d'une saveur légèrement amère. Tantôt les semences, séparées de la pulpe aigrette au milieu de laquelle elles sont disséminées, sont immédiatement soumises à la dessiccation, tantôt on les enfouit pendant quelque temps dans la terre, ce qui donne les cacaos terrés.

Le cacao contient un alcaloïde faible, cristallisable, la théobromine, qui est l'homologue inférieur de la caféine, c'est-à-dire qui en diffère par C^2H^2 en moins. Au surplus, d'après Strecker, on obtient de la caféine en traitant la théobromine argentique par l'éther méthylodhydrique.



Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la caféine, qui est de la méthylthéobromine, donne par la torréfaction de la méthylamine.

Contrairement à ce qui a lieu pour le café, la torréfaction du cacao a moins pour but de modifier les principes immédiats que de rendre les enveloppes friables et enlever une odeur de moisi qui se développe souvent pendant le transport en Europe. Nous reviendrons sur cette opération à propos du chocolat.

Fécule. — La conversion de la fécule en un produit qui a été d'abord considéré comme une sorte de gomme a été faite pour la première fois par Bouillon-Lagrange. Ce savant a observé que l'amidon torréfié devient soluble dans l'eau et il a proposé de le substituer à la gomme dans la préparation de l'encre. Actuellement, il est utilisé dans la chapellerie, dans l'apprêt des étoffes et des toiles, dans la fabrication du cirage.

Le procédé primitif consistait à chauffer dans une bassine de l'amidon pulvérisé jusqu'à ce que le mélange ait acquis une couleur *gris cendré*; on remuait constamment avec une spatule en bois afin d'obtenir une égale répartition de la chaleur dans toute la masse.

En 1819, Lassaigne fit voir que la solution aqueuse de ce produit précipite par l'alcool, développe avec l'eau iodée une couleur purpurine, enfin ne donne pas d'acide mucique par oxydation, caractères qui différencient nettement l'amidon torréfié des matières gommeuses.

Postérieurement, Payen, s'étant proposé d'obtenir pour l'in-

industrie un produit aussi peu coloré que possible, a conseillé le mode opératoire suivant :

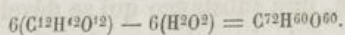
Léiocomme	{	Fécule.....	1000 kilog.
		Eau.....	300 —
		Acide azotique.....	2 —

On porte d'abord le mélange dans un séchoir, puis dans une étuve pendant deux heures et demie, à une température comprise entre 110 et 120°. A 100°, il faut quatre heures environ, et à 130° trente à quarante minutes seulement pour effectuer la transformation.

En remplaçant l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique, on obtient un produit commercial parfaitement blanc.

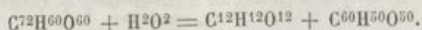
Voyons maintenant comment on peut se rendre compte des transformations qu'éprouve la fécule sous l'influence de la chaleur et des acides dilués.

Considérons la matière amylacée comme un hexaglycoside, c'est-à-dire comme un corps qui résulte de l'union de six molécules de glucose avec élimination de six molécules d'eau :

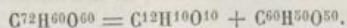


Maintenu pendant longtemps à 100°, l'amidon éprouve une transformation isomérique et se change en amidon soluble, caractérisé par la propriété de se dissoudre dans l'eau et de former une solution qui bleuit par l'iode, comme le générateur; cependant, d'après Musculus, ce corps ne serait que de la *dextrine insoluble à froid*, qu'il désigne encore sous le nom de *dextrine globulisée*.

Sous l'influence de la diastase et de l'eau, lorsque l'action n'est pas trop prolongée, on peut admettre qu'il y a dédoublement partiel, production de glucose et formation de dextrine insoluble à froid, rapidement soluble dans l'eau chauffée à 50° :

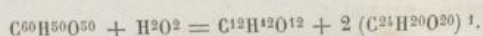


Mais par l'action de la chaleur seule, convenablement graduée, il ne peut se produire que du glucosane :

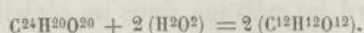


La dextrine insoluble, sous l'influence prolongée des mêmes

agents, se dédouble à son tour en glucose et en dextrine soluble :



On sait que la dextrine ordinaire, par une ébullition prolongée avec l'eau acidulée, se transforme intégralement en glucose :



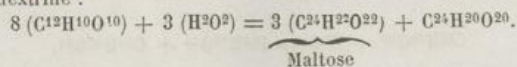
Par la torrification en présence des acides, ces divers produits prennent simultanément naissance, de telle sorte que la fécule torrifiée, le léiocome et la gomméline peuvent renfermer les principes suivants :

- 1° De l'amidon soluble;
- 2° De la dextrine insoluble à froid, corps isomérique ou identique avec le précédent;
- 3° De la dextrine soluble ou dextrine ordinaire;
- 4° Du glucose dextrogyre;
- 5° Du glucosane.

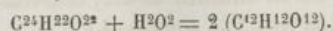
A ces différents produits il faut encore ajouter, indépendamment de la maltose, une substance qui se développe spécialement sous l'influence du calorique, la *pyrodextrine*. Elle se forme par perte des éléments de l'eau, surtout à une température de 200 à 210°. C'est une matière brune, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse, qui est très foncée, réduit la liqueur cupropotassique et précipite par l'acétate de plomb ammoniacal. Elle est très stable, car elle résiste à une température de 210° et à l'action des acides dilués. C'est elle qui communique une teinte grisâtre à l'amidon torrifié par le procédé de Bouillon-Lagrange.

La dextrine commerciale sert en chirurgie à confectionner des

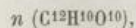
1. Dans des recherches récentes, MM. Musculus et Gruber admettent qu'il se forme, par l'action de la diastase sur l'amidon, de la maltose, sucre découvert par Dubrunfaut, et de la dextrine :



La maltose, par hydratation, se dédoublant en deux molécules de glucose :



En résumé, dans l'état actuel de la science, on doit considérer l'amidon comme un polysaccharide de la formule



dans laquelle la valeur de n reste à déterminer

bandes agglutinatives pour la consolidation des fractures. Voici la formule qui a été préconisée par Velpeau :

Dextrine du commerce.....	100 parties.
Eau de vie camphrée.....	60 —
Eau tiède.....	40 —

Le mélange s'hydrate, forme après deux ou trois minutes un liquide de consistance mucilagineuse que l'on applique sur des bandes de toile.

Les bandes prennent en séchant une grande solidité. On les enlève facilement en les humectant avec de l'eau tiède.

Éponges torrifiées. — On prend de l'éponge fine, brute, compacte, non lavée; on la déchire par petits morceaux pour en isoler les coquillages et les autres débris étrangers, on la secoue fortement dans un sac de toile pour enlever la poussière. On la torréfie ensuite à un feu modéré dans un brûloir à café, jusqu'à ce qu'elle devienne d'un brun noirâtre et qu'elle ait perdu le quart de son poids. On la pulvérise et on la renferme dans un flacon bien bouché. Il est bon de n'en préparer que de petites quantités à la fois et de la renouveler de temps en temps.

Le codex de 1758 faisait faire l'opération dans un creuset fermé, chauffé au rouge pendant une heure, ce qui fournit de l'éponge *calcinée*. Baumé, en parlant de cette préparation, remarque judicieusement qu'elle ne donne qu'un produit inerte, qu'une matière charbonneuse qui ne se distingue en rien du charbon ordinaire. C'est sans doute pour cette raison que le codex de 1818 ne fait pas même mention de ce médicament.

A la suite de quelques recherches sur la composition de la poudre de Sancy, préconisée contre le goître, Henry et Guibourt ont fait sur les éponges des observations intéressantes qui ont ramené l'attention sur cette question.

Nous avons déjà dit que les éponges sont essentiellement constituées par une matière animale qui contient, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, de petites quantités d'iode, de brome, de soufre et de phosphore. Lorsqu'on les traite par l'eau, même après une ébullition prolongée, le décoctum ne contient qu'une très petite quantité d'iode. Vient-on alors à torrifier le tissu ainsi

épuisé, l'eau enlève de nouveau de l'iode en proportion plus grande que la première fois. Il faut donc en conclure que la plus grande partie de ce métalloïde est à l'état de combinaison intime avec le tissu, et que la torréfaction est nécessaire pour le mettre en liberté, ou plus exactement pour l'engager dans une combinaison soluble.

En cherchant à déterminer quel était le degré de chaleur le plus convenable pour transformer l'iode en iodure soluble, Guibourt est arrivé aux conclusions suivantes :

1° L'éponge, très légèrement torréfiée, donne une poudre mordorée ne contenant qu'une petite quantité d'iode soluble.

2° Torréfiée au brun noir, dans un brûloir à café, sa richesse en iode se trouve augmentée.

3° Soumise à la calcination, elle ne donne plus d'iode par ébullition dans l'eau; mais le soluté, neutre dans les deux premiers cas, est alors fortement alcalin et dégage de l'acide sulfhydrique par l'acide chlorhydrique.

D'après cela, il est facile de se rendre compte des modifications successives qu'éprouve l'éponge sous l'influence du calorique: tant qu'il n'y a que carbonisation de la matière organique, l'iode réagit sur le carbonate de chaux qui existe toujours dans l'éponge la mieux nettoyée, de manière à former de l'iodure de calcium. A la chaleur rouge, ce sel est entièrement décomposé et l'iode se volatilise; en outre, le carbone, à cette haute température, réduit les sulfates avec formation de sulfures dont le caractère basique est très prononcé.

L'éponge, moyennement torréfiée, doit donc être adoptée pour l'usage médical. Elle fournit par l'eau un soluté neutre, à odeur légèrement empyreumatique, développant une couleur bleue très intense par le chlore et l'eau amidonnée et ne dégageant aucune odeur sulfureuse par l'acide chlorhydrique.

Calcination. — Creusets.

La calcination est une opération fort ancienne dont la théorie se rattache intimement à l'histoire de la science.

Avant l'origine de la chimie pneumatique, cette opération s'ap-

pliquait surtout à la transformation des métaux en chaux métalliques (oxydes). « Calciner, dit Bernard Palissy, se dit de toutes choses qui se rendent en chaux par l'action du feu ; » définition qui est du reste en rapport avec l'étymologie du mot chaux : *calx, calcis*.

Géber, Cæsalpin, Cardan, Libavius avaient remarqué que les métaux augmentent de poids par la calcination.

Au xvii^e siècle, Jean Rey dit positivement que, dans la calcination, il y a pénétration des éléments de l'air, qui se fixe et s'épaissit dans le métal.

Cependant d'autres expérimentateurs avaient obtenu des résultats contradictoires. C'est ainsi que Brun, pharmacien à Bergerac, avance que l'étain augmente de poids, tandis que le contraire a lieu pour le plomb. En réalité, il y a augmentation dans les deux cas ; mais dans le dernier le creuset s'imprègne d'une partie de l'oxyde de plomb.

Au xviii^e siècle, Stahl, développant les idées de Bécher, son maître, imagine la célèbre théorie du phlogistique, qui peut se résumer dans les deux propositions suivantes :

1^o Un métal est un corps composé d'une chaux unie à du phlogistique ;

2^o Le feu existe sous deux états, à l'état libre (feu ordinaire), et à l'état de combinaison (phlogistique).

Un métal perd-il son phlogistique, il ne reste plus qu'une chaux métallique ; réciproquement, chauffe-t-on une chaux avec un corps très chargé de phlogistique, comme le charbon, la graisse, les huiles, elle se transforme en métal par la fixation du phlogistique.

Stahl et ses partisans connaissaient très bien l'augmentation du poids des métaux par la calcination ; mais pour eux ce fait, loin d'infirmar la théorie, venait au contraire la confirmer. Car, disait-on, le phlogistique, étant plus léger que l'air, tend à soulever le corps auquel il est combiné et à lui enlever une partie de son poids ; en perdant son phlogistique, ce corps doit donc augmenter de poids.

Lavoisier le premier a donné la véritable explication du phénomène : dans la calcination, il y a simplement fixation de l'air vital (oxygène), l'un des éléments de l'air, sur le métal.

Ainsi, tandis que dans la théorie stahlienne la calcination des métaux est une opération analytique, puisque le métal se dédouble en phlogistique et en chaux, dans la théorie moderne, au contraire, c'est une opération synthétique, une véritable combinaison.

Actuellement, la calcination a une signification plus étendue : elle comprend toutes les opérations dans lesquelles un corps est soumis à l'action d'une chaleur intense. En métallurgie elle est très employée sous le nom de *grillage* ; quand on l'applique à la destruction par le feu des matières végétales afin d'en déterminer les cendres, elle constitue l'*incinération*. On calcine ou on incinère les plantes marines pour en retirer des sels, comme des bromures et des iodures ; les plantes terrestres, pour en extraire de la potasse perlasse.

Lorsque la destruction totale de la matière organique est difficile, on peut la faciliter par l'emploi d'un sel capable de fournir de l'oxygène, comme l'azotate de potasse, le chlorate de potasse, ou mieux l'azotate d'ammoniaque, qui se décompose complètement sous l'influence de la chaleur sans laisser de résidu.

La calcination s'effectue dans des creusets dont la nature est très variable. Ils peuvent être en platine, en argent, en fer, en porcelaine, en terre réfractaire, parfois même en plombagine.

L'argile et le sable forment la base des creusets de Hesse. On les préfère aux creusets de Paris, qui sont plus tendres et plus poreux, pour calciner le carbonate de chaux, le carbonate de magnésie, l'alun, la corne de cerf ; toutefois, ils sont encore trop perméables pour servir à la fusion de certains sels, comme le nitrate d'argent, le sel marin, l'azotate de potasse.

Les creusets de platine sont journellement employés dans les recherches analytiques. Il faut cependant les éviter lorsque les matières renferment ou peuvent donner au rouge des alcalis et des sulfures métalliques ; avec certains métaux fusibles, comme le plomb, le bismuth et l'étain ; enfin, lorsqu'il se produit un dégagement de chlore, de brome, d'iode ou de fluor. Exemple : dans l'essai d'une céruse broyée, la litharge est ramenée à l'état métallique par les matières organiques (huile de lin, essence de térébenthine), et un creuset de platine serait rapidement percé par le

plomb mis en liberté. On effectue alors la calcination dans une capsule de porcelaine.

Les creusets d'argent sont d'un usage fréquent dans les calcinations délicates. La fusibilité de l'argent s'oppose cependant à ce qu'on puisse s'en servir, comme du platine, pour des températures très élevées. On les emploie dans les laboratoires pour fondre la potasse caustique, le nitrate d'argent et quelques autres sels. Ils sont attaqués par le soufre, le phosphore, les sulfates et les phosphates mêlés à des matières organiques, les nitrates acides, enfin par certains métaux, comme le bismuth, l'antimoine, le plomb, l'étain.

Décrépitation.

Plusieurs corps, soumis brusquement à l'action d'une température élevée, font entendre un bruit particulier, une sorte de péttillement. C'est ce phénomène que l'on désigne sous le nom de *décrépitation*.

La *décrépitation* paraît due à des causes diverses :

1° A de l'eau interposée qui se réduit en vapeur et sépare les particules solides ;

2° A des gaz qui sont emprisonnés dans la masse et font éclater les lamelles en augmentant de volume sous l'influence du calorique ;

3° Aux dégagements gazeux qui résultent de la décomposition de la matière par l'action du feu.

D'après A. Baudrimont, le plus souvent la *décrépitation* est due à la séparation de lamelles, mauvaises conductrices de la chaleur et susceptibles de clivage. En effet, lorsqu'une substance conduit mal la chaleur, ses parties superficielles, s'échauffant les premières, se dilatent et se détachent d'autant mieux des parties voisines, qui n'ont pas atteint la même température, qu'elles possèdent à un plus haut degré la propriété de se cliver. C'est sans doute pour cette raison que certaines substances humides et lamelleuses, comme les argiles schisteuses, *décrépitent* fortement, tout en étant dépourvues de structure cristalline.

On peut diviser les corps qui décrépitent en deux séries :

1° Les corps fixés, comme les chlorures et bromures de potassium ou de sodium, le fluorure de calcium, les sulfates de potassium, de strontium et de baryum, le chromate et le bichromate de potassium, la galène cubique ou laminaire, etc.

2° Les corps qui se décomposent en donnant naissance à des produits aériformes. Tantôt ils sont anhydres, comme les nitrates de baryum et de plomb, le spath d'Islande, le cyanure de mercure; tantôt ils sont hydratés, comme l'émétique, la crème de tartre, l'acétate de cuivre, le gypse, le ferrocyanure de potassium, etc.

Certains sels qui renferment de l'eau de cristallisation, mais qui ne sont point susceptibles de clivage, ne décrépitent pas au feu, comme le carbonate de soude, le sulfate de soude, le sulfate de magnésie.

Carbonisation.

La carbonisation, comme son nom l'indique, est une opération qui a pour but de détruire les matières organiques, de manière à mettre en liberté le carbone qu'elles contiennent. Toutefois, une partie du carbone se combine avec les autres éléments, notamment avec l'oxygène et l'hydrogène, pour donner naissance à de l'acide carbonique, à de l'oxyde de carbone, à des carbures d'hydrogène et à divers produits pyrogénés. C'est sous l'influence du calorique qui se dégage dans ces combustions que la carbonisation devient possible.

La carbonisation est donc une opération tenant en quelque sorte le milieu entre la torréfaction, qui n'altère que légèrement les principes immédiats, et la calcination, qui détermine leur destruction totale. Elle s'applique aux substances animales comme aux substances végétales. Nous ne nous occuperons ici que du charbon animal, du charbon végétal et du noir de fumée.

Charbon animal.

Il se prépare au moyen des os, dont voici la composition, d'après Berzélius :

Matières organiques.....	33,30	
Matières inorganiques.	{ Phosphate de chaux.....	51,04
	{ Carbonate de chaux.....	11,30
	{ Fluorure de calcium.....	2
	{ Phosphate de magnésie.....	1,16
	{ Chlorure de sodium et soude.....	1,20

On soumet les os à l'action du feu de deux manières différentes :

1° A air libre, comme dans la préparation du phosphore; c'est une calcination à blanc, car les matières organiques sont entièrement détruites;

2° En vase clos : l'air brûle incomplètement les matières organiques, et comme c'est le carbone qui échappe en grande partie à l'action de la chaleur, cette opération constitue une véritable carbonisation.

Le noir animal ou charbon d'os se fabrique surtout dans le département de la Seine. Pour donner une idée de cette industrie, disons seulement qu'en 1858 la consommation de la viande à Paris a été de 150 millions de kilogrammes renfermant $\frac{1}{5}$ d'os, soit 30 millions de kilogrammes.

On commence par mettre à part les *os de travail* pour la tabletterie; le reste est ensuite divisé en trois parties :

- 1° Les os à gélatine;
- 2° Les os gras;
- 3° Les os secs.

Les premiers, qui comprennent les os minces et spongieux, sont réservés pour la fabrication de la gélatine.

Les seconds, avant leur carbonisation, sont divisés mécaniquement ou mieux à la main. Voici leur teneur en matières organiques :

Osséine.....	32 p. 100.
Graisse.....	8 à 10 —
Albumine.....	1 —

On enlève la graisse par ébullition dans l'eau, ou au moyen du sulfure de carbone, si l'opération n'a pas lieu lorsque les os sont encore frais.

Les os secs sont employés directement à la fabrication du noir. On carbonise les os dans des cylindres en fonte ou dans des

vases en terre. Tantôt ceux-ci sont superposés et se ferment réciproquement; tantôt ils sont disposés sur une seule rangée, et alors on recouvre chacun d'eux d'un couvercle luté avec de la terre à four. On chauffe au rouge pendant 7 à 8 heures, ce qui fournit 60 p. 100 environ de charbon contenant 10 à 12 p. 100 de carbone.

La régularité du chauffage, voilà la condition essentielle pour la réussite de cette opération : si on chauffe trop peu, il reste des matières empyreumatiques abondantes qui ont une odeur des plus désagréables; si on chauffe trop fort, le phosphate de chaux éprouve un retrait qui diminue la porosité du charbon et enlève à ce dernier une partie de sa puissance décolorante.

On ne retire les vases qu'après refroidissement complet. On broie leur contenu à l'aide de cylindres cannelés convenablement rapprochés. On blute ensuite les grains sur une série de toiles métalliques; d'abord sur un tamis fin, pour séparer la folle farine, dont il convient d'éviter autant que possible la formation; puis sur des toiles de moins en moins serrées pour obtenir des grains de différentes grosseurs.

Le charbon animal, tel qu'il existe dans le commerce, n'a pas une composition absolument constante. Voici sa composition moyenne :

Noir animal.	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{ Charbon azoté.....} \\ 2^{\circ} \text{ Matières minérales,} \\ \quad 88 \text{ à } 90 \text{ p. } 100. \end{array} \right.$	10 à 12 p. 100
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Phosphate de chaux.} \\ \text{Carbonate de chaux.} \\ \text{Sulfures de calcium, de fer.} \\ \text{Oxyde de fer, fer carburé, silice.} \end{array} \right.$

Pour mettre en évidence cette composition assez compliquée, il suffit de traiter un peu de noir par de l'acide chlorhydrique; on observe alors :

1° Un dégagement d'acide carbonique;

2° Une odeur désagréable due à de l'acide sulfhydrique provenant de la décomposition des sulfures.

Le liquide filtré donne :

1° Avec l'ammoniaque, un précipité de phosphate de chaux, soluble dans les acides;

2° Avec l'oxalate d'ammoniaque, un abondant dépôt d'oxalate de chaux;

3° Avec le prussiate jaune, la réaction des sels de fer.

Propriétés. En 1770, Lowitz, chimiste russe, signale les propriétés antiseptiques du charbon végétal, découvre ses propriétés décolorantes et absorbantes. Il observe que le charbon décolore un grand nombre de solutions et les prive de toute odeur. Il propose d'appliquer ce procédé à la conservation de l'eau sur les navires en additionnant le liquide de charbon pulvérisé et de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Au commencement du siècle, Berthollet modifie avantageusement cette méthode en conseillant de calciner légèrement la surface interne des tonneaux.

En 1810, Cadet, pharmacien à Paris, applique le charbon de bois à la décoloration des sirops. A la même époque, Figuier, professeur à Montpellier, découvre que le charbon animal possède une puissance décolorante supérieure à celle du charbon végétal; à partir de ce moment, le charbon animal devient d'un usage vulgaire pour décolorer le vinaigre, et est employé avec un succès inespéré au raffinage des sucres.

Comment le noir animal agit-il pour amener la décoloration?

Cette question a été résolue par les expériences de M. Bussy.

Dans une dissolution sulfurique faite avec 1 partie d'indigo, 7 parties d'acide et 92 parties d'eau, ajoutons du charbon et agitons fortement le tout. Il y a bientôt décoloration, car le liquide filtré n'a plus qu'une teinte légèrement jaunâtre. Si nous versons maintenant sur le filtre de l'eau bouillante, additionnée d'une petite quantité de carbonate de soude, à l'instant la liqueur passera colorée en bleu: l'indigo n'a donc pas été détruit, mais simplement fixé par le charbon. Remettons ensuite le charbon ainsi lavé avec la liqueur bleue et ajoutons un peu d'acide sulfurique: il y aura de nouveau décoloration. D'après cela, il est certain que le charbon agit physiquement, et non par action chimique, puisque la matière colorante est simplement fixée et peut être remise en liberté sans aucune modification.

De ses nombreuses expériences M. Bussy conclut :

1° Que la propriété décolorante est inhérente au carbone, toutes les autres substances qui l'accompagnent, l'azote, les sels, étant inertes;

2° Qu'un charbon est d'autant plus décolorant qu'il est plus poreux.

Mais les propriétés du charbon s'épuisent rapidement. On est parvenu à les faire reparaître par la revivification, opération qui comprend :

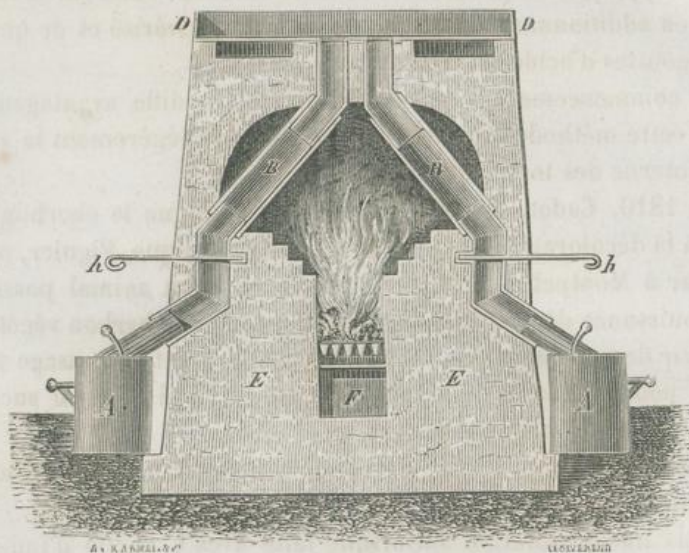


FIG. 6.

AA. Éteuffoirs. — BB. Tuyaux contenant le noir que l'on fait tomber dans les étouffoirs, après calcination, au moyen des registres *h, h*. — F. Foyer. — DD. Séchoirs chauffés par la flamme perdue du foyer. — EE. Massif en maçonnerie dans l'axe duquel est disposé le foyer.

1° Un lavage à l'eau ;

2° Une nouvelle calcination au rouge d'une demi-heure environ dans une vingtaine de tuyaux disposés autour d'un foyer, comme dans le four coulant de Crespel-Dellisse ;

3° Un léger broyage entre deux meules pour enlever un vernis charbonneux, brillant, qui recouvre les grains et qui provient de la destruction d'un peu de matière organique adhérente (Kuhlmann).

On peut revivifier le noir 25 à 30 fois, car la perte dans chaque opération ne dépasse pas 5 p. 100. Les débris servent à faire le *noir animalisé*, qui est utilisé comme engrais.

Lorsque le noir ainsi revivifié doit servir au raffinage, il est né-

cessaire de le purifier au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. S'il est destiné à des usages pharmaceutiques, il convient d'opérer cette purification par des lavages convenables.

D'après Blondeau, on prend :

Noir animal.....	8 parties
Eau.....	Q.S.—
Acide chlorhydrique.....	1 —

On forme avec le charbon et de l'eau une pâte demi-liquide, à laquelle on ajoute l'acide chlorhydrique. Après une demi-heure de contact, on lave le tout à trois ou quatre reprises avec de l'eau bouillante et on fait sécher.

Charbon végétal.

On l'obtient industriellement de deux manières :

Par la calcination en vases clos dans des cylindres de fonte, opération qui donne de l'acide acétique et les produits pyrogénés qui l'accompagnent ;

Par la calcination du bois sur les lieux même d'extraction, méthode fort ancienne, puisque Théophraste et Pline la relatent dans leurs écrits. Voici en quoi elle consiste :

Au centre d'une aire plane et circulaire, on dispose verticalement quelques pièces de bois de manière à former une sorte de cheminée de 0^m,30 de diamètre environ ; on dispose le bois autour d'elle sur trois étages, de manière à ce que l'axe de chaque bûche se trouve également dans un plan sensiblement vertical ; on recouvre le tout de feuilles, de menu charbon et de terre. Après avoir pratiqué à la base des ouvertures ou *évents*, pour permettre l'introduction de l'air jusqu'au centre, on jette du charbon embrasé dans la cheminée ; puis la combustion est conduite méthodiquement en pratiquant de haut en bas de nouvelles ouvertures horizontales, jusqu'à ce que la carbonisation soit complète.

Ebelmen, qui a étudié spécialement les carbonisations du bois en meules, est arrivé aux deux conclusions suivantes :

1° L'oxygène de l'air, qui pénètre par les événements, se change complètement en acide carbonique ;

2° Cet oxygène se porte tout entier sur le carbone déjà formé, et son action est nulle sur les produits de la distillation du bois, de telle sorte que cette dernière s'opère de la même manière qu'en vase clos.

Ainsi, l'oxygène de l'air entretient la combustion en se combinant constamment avec le carbone, qui est directement en rapport avec le bois non carbonisé. L'acide carbonique produit est assez refroidi par la distillation pour qu'il ne puisse se transformer en oxyde de carbone, ce qui occasionnerait une énorme perte de carbone. En un mot, il se forme tout juste la quantité d'acide carbonique nécessaire à la décomposition du bois et à sa transformation en charbon.

Enfin, Ebelmen a constaté que la carbonisation s'opère de haut en bas : en arrêtant la carbonisation à mi-chemin, on constate, en effet, que le charbon forme un cône renversé dont la base est tournée en haut.

Le charbon de bois n'est pas du carbone pur. Il renferme toujours des substances minérales que l'on peut enlever, si cela est nécessaire, en le faisant bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ; il retient obstinément de l'hydrogène, dont on ne peut le débarrasser qu'en le chauffant au rouge dans un courant de chlore.

Pour l'usage médical, le charbon de bois léger est ordinairement préféré. Les charbons de coudrier, de liège, de quinquina, de tilleul, recommandés par quelques pharmacopées, ne possèdent en réalité aucune propriété spéciale.

Le charbon dit *de Belloc* est obtenu au moyen de jeunes branches de peuplier que l'on calcine en vase clos ; on le lave ensuite à grande eau, à trois ou quatre reprises différentes, on le fait sécher et on le pulvérise.

Le charbon végétal jouit de propriétés absorbantes qui sont dues à sa porosité. Th. de Saussure a démontré que les gaz sont absorbés avec d'autant plus d'énergie qu'ils sont plus solubles dans l'eau. Récemment, Melsens a observé que ce phénomène est accompagné d'un dégagement de chaleur, même pour les liquides,

comme le brome, et qu'on pouvait l'utiliser pour liquéfier plusieurs gaz coercibles, tels que le chlore, l'ammoniaque, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'acide bromhydrique, la cyanogène, etc. Que l'on chauffe à 100°, par exemple, dans l'une des branches du tube recourbé de Faraday, du charbon de bois saturé de chlore, on recueillera du chlore liquide dans l'autre branche convenablement refroidie.

Par le fait de leur condensation, les gaz n'éprouvent aucune altération chimique, car on peut les mettre en liberté dans le vide.

La *décoloration* et la *désinfection* ne sont que des conséquences de la faculté d'absorption; aussi ces deux propriétés sont-elles d'autant moins marquées que la porosité elle-même est moins développée. Sous ce rapport, le noir d'os tient le premier rang, tandis que le coke occupe le dernier, comme l'indique la classification suivante :

Charbon animal
— de bois
Braise de boulanger
Noir de fumée calciné
Coke.

Notons enfin que le charbon possède la propriété de s'emparer d'un grand nombre de matière salines, de quelques matières organiques, comme les alcaloïdes, les principes amers et les substances albuminoïdes, circonstance dont il faut tenir compte dans les recherches médico-légales. Par contre, il est sans action sur d'autres corps, les matières sucrées, par exemple, particularité qui a été mise très heureusement à profit par Cl. Bernard pour rechercher le sucre dans les liquides de l'économie.

Noir de fumée.

On peut l'obtenir avec des matières résineuses ou goudroneuses, et même avec de la houille.

On fait brûler les matières premières dans un petit fourneau, et on conduit les produits de la combustion dans une grande pièce terminée en cône, comme l'indique la figure ci-contre (fig. 7).

Les particules de charbon se condensent en grande partie contre les parois latérales, qui sont recouvertes de toile grossière

ou de peau de mouton; un cône mobile en tôle râclé en descendant ces parois et ramène le charbon à la partie inférieure de la chambre.

Le noir de lampe est un noir de fumée de belle qualité obtenu par la combustion des huiles lourdes, des goudrons, des pétroles, des graisses brûlées.

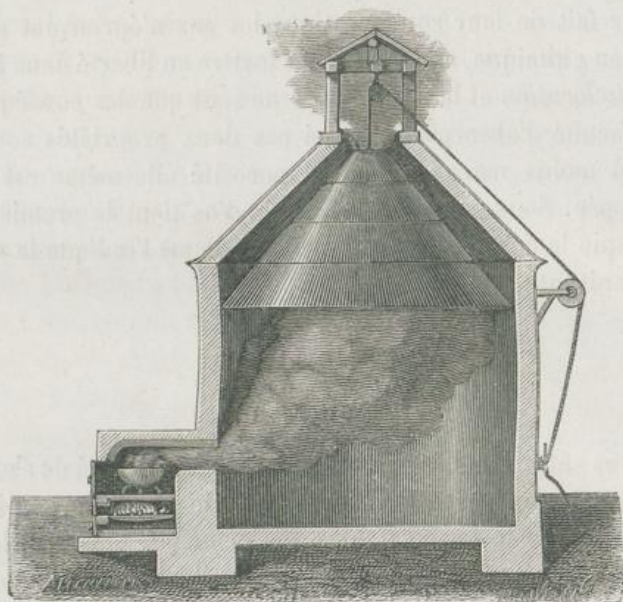


FIG. 7.

Le noir de fumée est beaucoup plus riche en carbone que le noir animal, puisqu'il en contient environ 80 p. 100 de son poids. Voici, d'après Braconnot, sa composition moyenne :

Carbone.....	79
Matières organiques.....	7,5
— minérales.....	5,5
Eau.....	8

On l'épure en le calcinant dans des cylindres en tôle, en le lavant ensuite avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis en dernier lieu avec de l'eau pure.

Il sert à la fabrication de l'encre d'imprimerie, de l'encre de Chine et des crayons noirs.

CHAPITRE II

FUSION. — MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS : GLACE ARTIFICIELLE. — SOLIDIFICATION, SURFUSION. — VAPORISATION. — ÉVAPORATION.

La matière se présente à nous sous trois formes : elle est solide, liquide ou gazeuse. Le calorique est la force qui préside à ces changements d'état. Chauffe-t-on un corps solide? en général, il devient liquide; ce liquide, soumis à l'action d'une température plus élevée, se réduit en vapeurs. Réciproquement, par un refroidissement graduel, le corps redevient liquide, puis solide.

Ce sont ces modifications physiques qui avaient surtout frappé les anciens, et c'est à ce point de vue qu'il faut se placer pour comprendre la signification de leurs quatre éléments : l'air, l'eau, la terre et le feu. Pour eux, la *terre* représentait l'état solide de la matière; l'*eau*, l'état liquide; l'*air*, l'état gazeux. Quant à l'élément du *feu*, il répondait vaguement à ce que l'on a longtemps considéré comme des fluides impondérables, la chaleur, la lumière, l'électricité, alors que nous savons maintenant qu'il s'agit en réalité de mouvements produits dans la matière pesante et dans un milieu spécial, l'éther, partout répandu dans l'univers.

Nous allons passer en revue les changements d'état des corps en nous attachant moins aux lois générales, qui sont du ressort de la physique, qu'aux faits particuliers qui intéressent la pharmacologie.

Fusion.

En général, chaque corps défini fond à une température invariable que l'on nomme son *point de fusion*, et dès que ce point

est atteint, la température reste constante pendant toute la durée du changement d'état, la chaleur fournie par le foyer étant exclusivement employée à effectuer le travail moléculaire dont le résultat est la désagrégation du corps solide.

Rien de plus variable que les points de fusion des différents corps solides : si l'on rangeait sous ce rapport les corps dans une série continue, on peut dire sans exagération que l'on parcourrait tous les degrés de l'échelle thermométrique. Les uns fondent au-dessous de zéro, comme l'acide sulfureux à -100° , l'acide carbonique à -78° , le mercure à -40° , l'anhydride hypoazotique à -9° ; les autres, et c'est le plus grand nombre, ont un point de fusion supérieur à celui de la glace.

D'après les expériences de Despretz, on peut admettre que tous les corps, lorsqu'ils ne se décomposent pas, sont susceptibles d'être amenés à l'état liquide sous l'influence d'une température suffisamment élevée.

Lorsqu'un corps se décompose dans les conditions ordinaires, si l'on parvient par un moyen quelconque à empêcher ou à limiter la décomposition, il y a fusion. Tel est le cas du carbonate de chaux, qui fond, comme l'a vu Hall, quand on le chauffe dans un canon de fusil hermétiquement clos; l'acide carbonique, mis en liberté au début, exerce une pression rapidement croissante qui rend bientôt impossible toute décomposition nouvelle.

Pour déterminer un point de fusion, on suit le plus souvent la marche suivante : on introduit une petite quantité de matière dans un mince tube de verre que l'on dispose ensuite dans un bain convenablement approprié (eau, acide sulfurique, huile, blanc de baleine, paraffine, etc.), contenant un thermomètre très sensible; on maintient la température au voisinage du point de fusion et l'on répète l'opération autant de fois qu'il est nécessaire pour avoir une détermination parfaitement exacte.

Certains corps, comme le verre, beaucoup de corps gras et résineux, passent graduellement de l'état solide à l'état liquide, éprouvent en un mot la *fusion pâteuse*; alors leur point de fusion ne peut plus être nettement défini.

D'après les expériences de W. Thompson, de Mousson et de Bunsen, la pression amène des changements faibles, il est vrai,

mais sensibles, dans les points de fusion, ce qui est d'accord avec la théorie; en effet, le corps se dilate-t-il en fondant, ce qui est le cas le plus général, la thermodynamique enseigne que le point de fusion doit s'élever avec la pression; le contraire a-t-il lieu, comme on l'observe pour la glace, la fonte, l'antimoine, le bismuth et l'argent, la pression abaisse le point de fusion.

En pharmacie, la fusion est employée non seulement pour caractériser les corps, mais aussi pour constater leur degré de pureté.

La cire, par exemple, fond entre 63° et 65°; mais lorsqu'elle est additionnée de suif, elle fond à une température plus basse. On a même indiqué cette particularité pour déterminer la proportion de suif frauduleusement introduite dans la masse.

Le beurre de cacao fond vers 30°, tandis que les matières qu'on y ajoute ordinairement par fraude, le suif et la cire, fondent à un degré plus élevé. On peut donc juger de son degré de pureté d'après cette seule donnée.

La fusion est aussi utilisée par le praticien pour dégager quelques principes immédiats facilement fusibles des substances organiques qui les environnent. Nous en verrons des exemples dans la préparation de l'axonge, dans celle du beurre de cacao, etc.

Elle fournit un moyen aussi prompt que commode pour pulvériser certains corps qui ne pourraient être réduits en poudre que très difficilement par tout autre moyen. C'est ainsi qu'en faisant tomber du plomb fondu sur un disque horizontal animé d'un mouvement de 2000 tours à la minute, on peut pulvériser en quelques instants plusieurs kilogrammes de métal.

Un grand nombre de sels hydratés, quand on les chauffe, éprouvent la *fusion aqueuse*, c'est-à-dire fondent dans leur eau de cristallisation. L'alun, par exemple, qui renferme 24 équivalents d'eau, fond à 92° et reprend sa transparence par le refroidissement, sans avoir éprouvé d'altération dans sa composition chimique. A 100° il perd 10 équivalents d'eau, et à 180° il n'en renferme plus qu'un seul; lorsque l'on dépasse 200°, il devient anhydre et constitue l'alun calciné; chauffé à une température très élevée, il donne ensuite un mélange de sulfate de potassium et d'alumine, puis en dernier lieu un résidu fixe d'alumine et de potasse.

Enfin, on a parfois recours à la fusion pour obtenir les corps à l'état cristallisé. Chose digne de remarque, les cristaux obtenus par ce procédé ne sont pas toujours identiques à ceux qui sont fournis par d'autres méthodes. Chacun sait que le soufre cristallise par fusion en prismes obliques qui appartiennent au 5^e système cristallin, tandis que les cristaux naturels ou ceux qui se déposent à basse température dans le sulfure de carbone sont des octaèdres droits qui appartiennent au 4^e système.

Mélanges réfrigérants : Glace artificielle.

Un corps peut passer de l'état solide à l'état liquide dans des conditions différentes de celles qui viennent d'être signalées. Mettez un morceau de sucre dans de l'eau, il va disparaître, et comme on obtient alors un liquide parfaitement limpide, il faut en conclure que le corps solide a éprouvé une véritable fusion. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que ce phénomène de *dissolution* consomme une certaine quantité de chaleur. Il ne diffère en réalité de la fusion que parce qu'il ne se produit plus à une température fixe.

Il faut remarquer que la dissolution, qui produit toujours du froid, est souvent accompagnée de phénomènes concomitants, de combinaisons, de contractions de volume, etc., qui déterminent au contraire un dégagement de chaleur, de telle sorte que l'on ne peut observer en réalité, dans ce cas, que la différence des deux effets thermiques.

Mêle-t-on une partie d'acide sulfurique avec cinq parties de neige, il y a production d'un froid intense; opère-t-on le mélange de ces deux corps dans une proportion inverse, il y a élévation de température. L'abaissement de température produit par la dissolution des corps a été utilisée pour former des *mélanges réfrigérants*.

Voici quelques exemples de ces sortes de mélanges :

2 parties de glace pilée et 1 partie de sel marin produisent un froid de 20 degrés au-dessous de zéro. Un tel mélange est souvent employé dans les laboratoires, parce qu'il est facile de se le procurer dans les grandes villes, où la glace ne fait jamais défaut.

4 parties de chlorure de calcium hydraté, sous forme pulvérulente, et 3 parties de neige déterminent un abaissement de température de 50° au-dessous de zéro. La quantité de sel peut être augmentée sans inconvénient, mais non celle de la neige.

Dans les pharmacies, on se sert le plus souvent d'un mélange d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude. Ce sont là précisément les deux corps qui servent ordinairement à opérer la congélation de l'eau dans les glaciers artificielles les plus répandues.

Decourdemanche (de Caen), Malapert (de Poitiers), Boutigny (d'Évreux), Filhol (de Toulouse), Toselli à Paris, ont proposé des appareils qui reposent sur les mêmes principes.

L'appareil de Boutigny, par exemple, se compose simplement d'une boîte en chêne de 36 centimètres de longueur, de 8 centimètres de largeur et de 16 centimètres de hauteur; elle reçoit deux boîtes en fer-blanc suffisamment espacées pour introduire entre elles le mélange réfrigérant; elles peuvent contenir 1500 grammes d'eau environ, qui sont solidifiés par 3 doses ayant chacune la composition suivante :

Sulfate de soude cristallisé et pulvérisé.....	1500 grammes
Acide sulfurique étendu et refroidi.....	2000 —

Pour étendre l'acide, on en prend 7 parties auxquelles on ajoute 5 parties d'eau.

La malle-glacière de Toselli est constituée par un petit barillet ouvert à l'une de ses extrémités; elle contient 5 à 6 cylindres en fer-blanc, à diamètres inégaux, contenant l'eau que l'on veut congeler; l'espace compris entre ces cylindres et les parois du tonneau est comblé avec de l'azotate d'ammoniaque additionné de son poids d'eau. On ferme hermétiquement la partie supérieure à l'aide d'un couvercle, on dispose le tout sur un axe horizontal, et, à l'aide d'une manivelle, on fait tourner l'appareil pendant 5 minutes. Des vases en fer-blanc on retire alors des cylindres creux de glace, que l'on introduit les uns dans les autres pour en former un cylindre solide du poids de 500 grammes.

Comme l'eau commence à se dilater vers 4° et augmente brusquement de volume en se solidifiant, il ne faut pas remplir complètement les cylindres, chacun d'eux ne devant contenir qu'une quantité de liquide proportionnelle à son diamètre.

Le nitrate d'ammoniaque est un sel avantageux, car les sels ammoniacaux sont maintenant à bas prix. Au surplus, on peut retirer par évaporation le sel ammoniacal et le faire servir à de nouvelles opérations.

A l'aide du système Carré, on fabrique actuellement de la glace au moyen du froid produit par l'évaporation rapide de certains corps très volatils. Au début, on avait préconisé l'éther, qui a ensuite été avantageusement remplacé par l'ammoniaque.

Le petit modèle, à marche intermittente, est formé d'un cylindre A rempli aux trois quarts d'une solution saturée d'ammoniaque

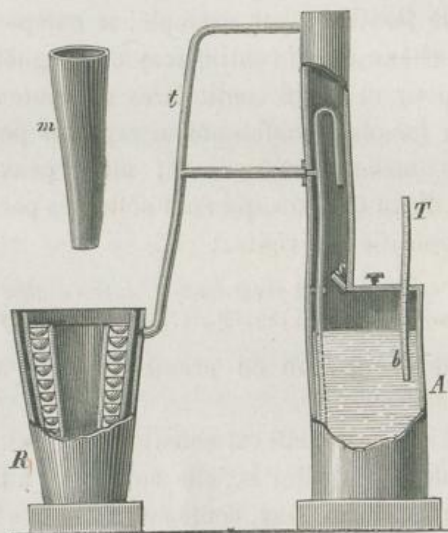


FIG. 8.

Appareil Carré pour la fabrication de la glace.

et communiquant, par l'intermédiaire d'un tube *t*, avec un récipient R. Celui-ci, qui est parfaitement clos, comme la chaudière, possède une forme conique et annulaire, de manière à présenter suivant son axe un espace vide dans lequel s'adapte un vase métallique M à parois minces. Il est bon de verser de l'alcool entre ce vase et la paroi annulaire, afin d'obtenir par un contact parfait un refroidissement rapide. C'est en vue de concourir au même but que l'espace annulaire est muni d'une série de petits godets dans lesquels vient se liquéfier le gaz ammoniaque. Au

cylindre est adapté en *b* un petit tube en fer forgé qui est destiné à recevoir de l'huile et un thermomètre *T* pour surveiller la marche de l'opération.

On chauffe le cylindre à l'aide d'un fourneau. Le gaz ammoniac se dégage par la petite soupape *s* et vient se liquéfier en *R* sous l'influence de sa propre pression. L'opération est terminée lorsque le thermomètre marque 130° environ. Si donc on place à ce moment au centre du récipient le vase *M* contenant de l'eau, celle-ci se solidifiera dès que l'ammoniacque liquéfiée pourra se volatiliser et retourner à son point de départ au moyen d'un tube plongeur; et ce résultat sera atteint si l'on refroidit le cylindre au moyen d'un courant d'eau froide.

Dans les villes pourvues de glaciers, les appareils frigorifiques sont inutiles. Il en est tout autrement dans les petites localités, et c'est alors que le pharmacien doit se munir d'un appareil congélateur économique, pouvant donner deux ou trois kilogrammes de glace dans l'espace d'une heure.

Toutefois, si l'on est pris au dépourvu, on peut se servir à la rigueur de deux vases, l'un extérieur en fer émaillé, muni d'un robinet à sa partie inférieure, l'autre en terre ou en bois contenant l'eau qu'il s'agit de congeler. On introduit dans l'espace annulaire de 8 à 10 centimètres le mélange réfrigérant, que l'on renouvelle au besoin deux ou trois fois.

A défaut d'un endroit spécial, la glace se conserve à la cave dans des couvertures de laine, ou dans des pots bien couverts, entourés de plumes.

Solidification, — Surfusion.

Lorsqu'un corps liquéfié est soumis à un refroidissement graduel, le thermomètre indique une température décroissante aussi longtemps que l'état physique n'éprouve aucune modification; dès que la solidification commence, la marche du thermomètre est troublée, et on observe un temps d'arrêt qui persiste pendant tout le temps de la solidification; celle-ci est donc, comme la fusion, caractérisée par les deux lois suivantes : température fixe de solidification, constance de la température pendant que le phénomène s'accomplit.

Il est probable qu'aucun corps liquide ne pourrait résister à la solidification si nos moyens de réfrigération étaient assez puissants. Aussi beaucoup de gaz liquéfiés, l'ammoniaque, le cyanogène, l'acide carbonique, ont été solidifiés. Despretz a fait voir que l'alcool devient tellement visqueux qu'il ne peut plus couler quand on le soumet à l'action d'un mélange d'éther, d'acide carbonique solide et de protoxyde d'azote liquide.

En général, la température de solidification est la même que celle de la fusion ; mais il est des circonstances qui font varier le point de solidification seulement, et qui l'abaissent parfois dans une énorme proportion, phénomène connu sous le nom de *surfusion*.

La surfusion s'observe principalement dans les trois cas suivants :

1° *Lorsque l'eau tient en dissolution certains sels, comme le sulfate de soude.*

A 44° par exemple, 400 parties d'eau dissolvent 26 parties de ce sel, et 210 parties à 103° ; il semble donc que cette dernière solution, ramenée à 44°, laissera déposer 484 parties de sel ; mais dans une ampoule fermée, à l'abri de l'air, la solution reste liquide, même après une agitation prolongée ; elle cristallise ordinairement d'une façon brusque lorsque l'on casse la pointe de l'ampoule. Gernez a donné l'explication de ce fait singulier : la sursaturation cesse sous l'influence d'une parcelle solide de sulfate de soude, sel qui existe toujours dans l'enceinte où se fait l'expérience. En tout cas, la solidification a lieu immédiatement quand on touche la solution avec une trace de ce sel.

Le soufre ordinaire fond au voisinage de 111°. Recouvre-t-on sa surface d'une solution saturée de chlorure de calcium, la température peut descendre à 100°, sans que la solidification ait lieu. Dans cet intervalle de température, un cristal octaédrique n'amène aucun changement ; mais la surfusion cesse immédiatement dès qu'on fait tomber dans la masse un petit cristal prismatique ; or, on sait qu'au-dessus de 100° la seule forme possible du soufre est celle d'un prisme oblique. La forme du cristal est donc aussi nécessaire que sa nature pour mettre fin à la surfusion.

2° *Lorsqu'un liquide est contenu dans un tube capillaire et mouille les parois du tube.*

De l'eau introduite dans un verre capillaire de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre ne se solidifie pas, même quand on abaisse la température à 17° ; passé ce terme, la congélation a lieu, en dehors de toute agitation : propriété très favorable aux plantes, qui toutes renferment des canaux très déliés remplis de sucs aqueux; si ce liquide se congelait dès que la température tombe au-dessous de zéro, par suite de l'augmentation de volume le tissu serait rapidement désorganisé.

3° Quand le liquide est abandonné à un refroidissement très lent.

Tel est le cas de l'eau refroidie lentement dans un milieu assez calme pour éviter tout ébranlement dans la masse : la température peut descendre jusqu'à 20 degrés au-dessous de zéro sans qu'il y ait congélation. Le moindre mouvement vibratoire, l'introduction dans le liquide de la plus petite parcelle de glace qui, comme on sait, est cristallisée, détermine la solidification, et la température remonte à zéro.

Ce phénomène de surfusion n'est pas spécial à l'eau; on le retrouve dans l'étain, le salpêtre, le phosphore, etc. C'est ainsi que le phosphore, qui fond à 44° , peut rester liquide jusque dans le voisinage de zéro, si l'on n'agite point l'eau sous laquelle il est placé.

Nous avons vu que dans les corps gras et résineux les changements d'état ne se manifestaient souvent que d'une manière lente et graduelle; la surfusion est en outre un phénomène très commun.

En thèse générale, lorsqu'il s'agit d'un corps bien défini, comme l'acide stéarique, la température de solidification se confond avec celle de la fusion; mais s'il s'agit de mélanges complexes, de principes immédiats intimement unis, comme les graisses, on observe alors que le thermomètre descend rapidement, reste stationnaire, puis remonte, par suite d'une solidification partielle; ce dernier maximum est seul constant, alors que le premier temps d'arrêt est au contraire très variable.

Parmi les corps gras qui, une fois fondus, conservent avec persistance leur liquidité, il faut citer le beurre de cacao. Il reste liquide, bien que la température soit de 15 à 20° au-dessous du point de fusion; puis tout d'un coup, sans cause apparente, il se solidifie et la température s'élève.

Il est probable que le phénomène de la surfusion est dû à la difficulté qu'éprouvent les molécules à s'orienter pour prendre l'état solide; il faut une cause extérieure, un choc, un cristal de la nature de ceux qui tendent à se former, pour faire cesser cette inertie. Au surplus, si par un moyen quelconque on empêche les molécules d'obéir à leur action réciproque, on retarde à volonté la solidification; par exemple, de l'eau énergiquement comprimée peut être amenée au-dessous de zéro et persister à l'état de liquide malgré une violente agitation.

Dans la pratique pharmaceutique, il est parfois utile de surveiller la solidification des corps, de manière à la produire dans des conditions déterminées. Tantôt on se propose de laisser déposer les fèces pour purifier certains produits naturels, comme dans la purification du beurre de cacao, qui abandonne par un refroidissement lent l'eau et les débris qu'il contient; tantôt il convient d'agiter modérément la masse pendant qu'elle est encore liquide, afin d'obtenir un produit homogène, comme l'indique le Codex dans la préparation de l'axonge, qui est un mélange de principes immédiats.

Enfin, un refroidissement lent favorise la cristallisation des corps et on met souvent à profit cette circonstance pour obtenir de beaux cristaux.

Vaporisation. — Évaporation.

Presque tous les liquides et beaucoup de corps solides sont susceptibles de donner des vapeurs à la température ordinaire ou à partir d'une certaine température.

D'une manière générale, le mot *vaporisation* s'applique au passage de l'état liquide à l'état gazeux lorsque les vapeurs se forment rapidement sous l'influence de la chaleur. Par *évaporation*, on désigne surtout la production lente des vapeurs à la surface des liquides abandonnés à eux-mêmes.

Quand le liquide est exposé au contact de l'air ou placé dans le vide, il se dégage constamment à sa surface des vapeurs qui s'infilrent lentement entre les molécules gazeuses ou qui se répandent rapidement dans le vide ambiant. Si l'espace est limité, la

saturation a bientôt lieu et l'évaporation a un terme : la vapeur acquiert une tension maximum qu'elle ne peut dépasser tant que la température reste constante.

Dans l'air sec et à une température fixe, Dalton a démontré que la quantité d'eau évaporée dans l'unité de temps est proportionnelle à la force élastique de la vapeur à la température de l'expérience; toutes choses égales d'ailleurs, elle est donc d'autant plus considérable que la température est plus élevée. Dans une atmosphère humide, elle est proportionnelle à la différence ($F-f$) entre la tension maximum et la tension actuelle de la vapeur contenue dans l'air. Comme elle est en outre évidemment proportionnelle à la surface S du liquide, il en résulte que si on désigne par C un coefficient constant, sa valeur est représentée par l'équation suivante :

$$L = C \times S \times (F-f);$$

formule qui s'applique à l'air sec en faisant $f=0$.

Dalton a reconnu que cette formule est applicable à l'alcool avec le même coefficient; comme ce liquide a une force élastique plus considérable, il s'ensuit qu'il doit s'évaporer beaucoup plus rapidement, ce qui est d'accord avec l'expérience.

Les divers liquides s'évaporent donc avec plus ou moins de facilité. En général, ceux qui s'évaporent à l'air le plus aisément sont ceux qui ont le point d'ébullition le plus bas; par contre, ceux qui ont un point d'ébullition très élevé, comme les huiles essentielles, n'éprouvent qu'une évaporation insensible. Cette propriété, par exemple, devient nulle pour l'acide sulfurique, qui bout au-dessus de 300° .

La couche d'air en contact avec le liquide qui s'évapore commence évidemment par se saturer de vapeurs : est-elle immobile, l'évaporation se ralentit, puis s'arrête; se renouvelle-t-elle par l'agitation, ce qui est le cas ordinaire, l'évaporation est continue et le liquide finit par disparaître en totalité.

Dans la pratique on met constamment à profit cette conséquence des lois de l'évaporation pour accélérer la concentration des liquides chargés de principes médicamenteux. La diminution de la pression extérieure, l'élévation de la température, le peu de

vapeur d'eau contenue dans l'air, le renouvellement des couches d'air par l'agitation, l'augmentation des surfaces libres, telles sont les causes qui favorisent l'évaporation et qu'il faut s'efforcer d'utiliser pour se débarrasser rapidement d'un excès d'eau dans un liquide qui doit être amené à un certain degré de concentration.

Considérées au point de vue pratique, la vaporisation et l'évaporation constituent en réalité deux opérations essentiellement distinctes : dans la vaporisation, on a pour but d'utiliser les vapeurs, comme dans les fumigations ; dans l'évaporation, on a surtout en vue d'enlever les liquides pour obtenir un résidu médicamenteux. C'est ainsi que l'on évapore des solutions aqueuses pour les transformer en sirops, pour les réduire en consistance d'extrait, etc.



FIG. 9.



FIG. 10.



FIG. 11.

Lorsque l'évaporation a lieu à la température ordinaire, elle est dite spontanée. Effectuée sous l'influence de la chaleur, elle a lieu le plus souvent au bain-marie, ou encore à l'ébullition, qui n'est, comme on le verra, qu'un cas particulier de la vaporisation. Lorsque l'on n'a que peu de liquide à évaporer, on verse la solution dans une capsule de porcelaine que l'on dispose sur un support et que l'on chauffe directement, soit avec une lampe à alcool (fig. 9), soit sur un bec de Bunsen (fig. 10). A la fin de l'évaporation, alors que l'on peut craindre quelques projections, on place la capsule sur un vase métallique vide (fig. 11) pour égaliser la chaleur et servir de bain-marie.

Dans les laboratoires, lorsque le liquide est altérable, on se sert

souvent d'une cloche sous laquelle on dispose un corps très avide d'eau, comme l'acide sulfurique concentré, la chaux vive, la potasse caustique, le chlorure de calcium fondu. Enfin, comme les vapeurs se forment rapidement dans le vide, la machine pneumatique est quelquefois mise à profit. Son emploi a été autrefois préconisé par Cadet pour préparer les extraits des solanées vireuses; mais comme cet instrument n'existe que rarement dans les officines, et que, d'ailleurs, il ne peut servir que pour de petites quantités de liquide, on a imaginé des appareils spéciaux sur lesquels nous reviendrons à propos des extraits.

CHAPITRE III

DÉCANTATION. — FILTRATION ; CHOIX DU PAPIER — CLARIFICATION.
EXPRESSION.

Lorsqu'il s'agit de séparer des particules solides d'un liquide ou d'isoler deux liquides hétérogènes non miscibles, opérations purement mécaniques, on a recours à divers procédés généraux qui varient suivant la nature des substances mélangées.

Dans la pratique pharmaceutique, on fait surtout un usage fréquent des quatre modes opératoires suivants :

- 1° La décantation ;
- 2° La filtration ;
- 3° La clarification ;
- 4° L'expression.

Nous allons rapidement les passer en revue en insistant sur les détails qui peuvent intéresser le pharmacien, et en laissant de côté ce qui a trait plus spécialement à la chimie analytique ou aux arts industriels.

Décantation.

Elle consiste à séparer un liquide d'un dépôt qui s'y est formé. Ordinairement, par un repos prolongé, les produits solides qui troublent la transparence d'un liquide se déposent lentement au fond des vases, par suite d'une densité supérieure à celle du milieu ambiant. Il suffit donc d'incliner le vase avec précaution pour opérer la séparation.

Lorsque le dépôt est léger et qu'il a une tendance à se ré-

pandre dans les couches environnantes, il vaut mieux faire écouler le liquide par une ouverture latérale munie d'un robinet et pratiquée dans la partie inférieure de la paroi, un peu au-dessus de la surface du dépôt; quand la clarification est parfaite, on ouvre graduellement le robinet et on fait écouler le liquide, tant qu'il passe parfaitement limpide.

Lorsque l'on opère sur de petites quantités, il est commode de se servir de vases légèrement coniques, plus larges en bas qu'en haut, car une telle inclinaison des parois s'oppose à l'adhérence des précipités, qui se déposent complètement et qui ne peuvent plus se déplacer que difficilement lors de la décantation.

La décantation s'effectue aussi très souvent à l'aide du siphon. Le plus simple de ces appareils consiste en un tube recourbé à deux branches inégales; la courte branche plonge dans le liquide, on aspire avec la bouche par l'autre extrémité, et l'écoulement qui se manifeste continue tant que l'extrémité inférieure de la petite branche plonge dans les couches liquides.

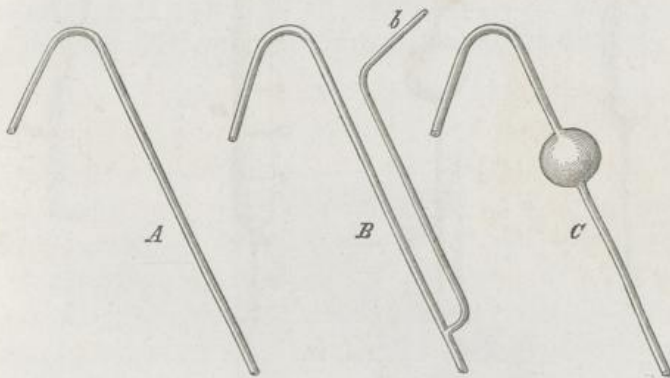


FIG. 12.

Lorsque le liquide est dangereux, l'aspiration ne peut plus se faire directement. Il convient alors d'adapter un tube latéral *b* (fig. 12) vers la partie inférieure de la grande branche. Pour amorcer ce siphon, on ferme l'ouverture inférieure avec le doigt, on aspire en *b* avec la bouche et on enlève le doigt dès que le liquide parvient vers l'extrémité inférieure de la grande branche.

Ce liquide dégage-t-il des vapeurs délétères, on remplit le si-

phon de ce liquide ou de tout autre qui peut sans inconvénient se mêler au produit; on ferme les deux extrémités et on plonge la petite branche dans le liquide à décanter.

On a parfois recours au siphon de Buntén, qui porte une boule vers la partie supérieure de la grande branche (fig. 12, C); on remplit celle-ci de liquide et on immerge l'autre extrémité: la boule se vide en partie et l'amorçement se trouve produit d'une manière aussi simple qu'ingénieuse. Cette disposition est fort commode quand il s'agit de liquides renfermés dans des vases à ouverture étroite.

Pour de petites quantités de liquide on se sert avec avantage de pipettes en verre. Une pipette est un tube terminé inférieurement par une ouverture étroite et muni suivant sa longueur d'une partie renflée en forme de boule ou de cylindre (fig. 13).

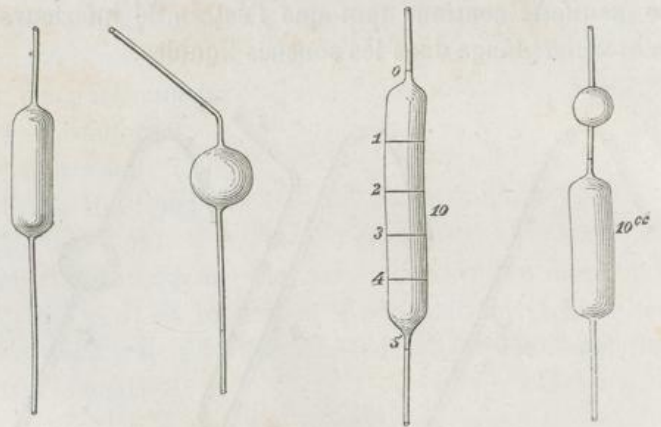


FIG. 13.

Le maniement de ces appareils est des plus simples. On plonge leur extrémité inférieure dans le liquide et on aspire avec la bouche par l'autre extrémité; on bouche ensuite cette dernière avec le doigt légèrement mouillé. On peut transporter le tout d'un endroit dans un autre, sans qu'il y ait perte d'une seule gouttelette liquide; l'écoulement a lieu dès que l'on enlève le doigt.

Si le liquide est corrosif ou s'il émet des vapeurs dangereuses

à respirer, il convient d'agir avec précaution; ou mieux, si rien ne s'y oppose, on introduit dans la partie inférieure de la pipette une petite quantité d'eau. C'est à ce petit artifice qu'il faut recourir quand on manie des liquides non miscibles à l'eau, comme le brome. En outre, rien n'empêche que l'instrument soit gradué, ce qui permet de mesurer le liquide sur lequel on opère.

Enfin, on fait quelquefois usage dans la décantation d'une mèche de coton ou d'une petite bande de papier non collé que l'on recourbe en deux branches inégales; on plonge la plus courte dans le liquide, et ce petit système fonctionne par capillarité, à la manière d'un siphon, ne laissant au fond du vase, sous forme de précipité, que les matières étrangères.

Filtration.

La filtration est une opération qui se rapproche de la précédente en ce sens qu'elle a pour but de séparer un liquide des matières étrangères qu'il tient en suspension; mais elle s'exécute d'une manière différente, par l'intermédiaire d'un filtre.

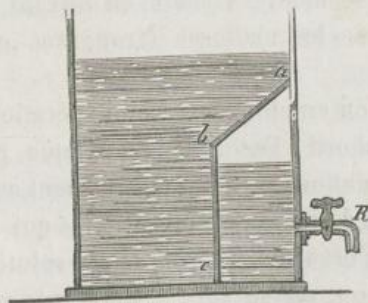


FIG. 14.

Rien de plus varié que la nature et la disposition des filtres. On peut se servir : de matières minérales (pierres poreuses, verre pilé, sable, grès, glaswolle, amiante); de tissus de fil, de feutre, de laine ou de coton; de papier en feuilles ou en pâte.

Dans l'économie domestique, on utilise pour filtrer l'eau les pierres poreuses, comme l'indique la figure ci-dessus.

La surface filtrante *abc* se recouvre promptement d'un dépôt qu'il faut enlever de temps en temps; autrement la filtration languit et cesse bientôt tout à fait. On a proposé l'emploi de pierres artificielles contenant du charbon; mais ce corps, malgré ses propriétés absorbantes, est peu efficace, car ses pores sont rapidement obstrués, et il n'agit plus alors que mécaniquement, à la manière des autres matériaux auxquels il est mélangé.

On a aussi recours à d'autres moyens : soit à des couches alternatives de sable et de charbon qui retiennent le limon et les matières étrangères en suspension; soit à de la laine tontisse rendue imputrescible, d'après le procédé Souchon, au moyen de plusieurs immersions préalables dans une infusion de noix de galle, puis dans un bain bouillant d'acétate de fer; soit enfin à des éponges superposées séparées entre elles par un petit intervalle.

On a remarqué que l'eau filtrée est moins aérée que celle qui s'est clarifiée par le repos; aussi cette dernière doit-elle être, en général, préférée comme eau potable.

Le sable, le grès, le verre pilé servent dans les laboratoires à filtrer les liquides corrosifs, comme les acides minéraux. On dispose dans la douille d'un entonnoir des morceaux de verre grossiers, on ajoute ensuite du verre plus divisé et on recouvre le tout d'une couche pulvérulente. L'acide, en filtrant à travers cette colonne, abandonne les matières étrangères qui troublaient sa transparence.

Le verre que l'on emploie dans cette opération doit être préalablement lavé, d'abord à l'acide chlorhydrique, puis à grande eau. La même manipulation s'applique également au grès et au sable.

Lorsqu'il s'agit de filtrer des substances qui s'altèrent au contact des matières organiques, comme des solutions de permanganate de potassium, on se sert avec avantage de l'asbeste ou amiante, qui est un silicate double de magnésie et de chaux, inaltérable et infusible, ce qui permet de l'employer de nouveau après l'avoir fait rougir au feu pour détruire les matières organiques qu'il peut contenir.

Récemment on a préconisé, sous le nom de coton de verre ou *glaswolle*, du verre étiré en fil ayant la souplesse de la soie la plus délicate. Il s'obtient très simplement en filant du verre de

bohème fondu sur un cylindre échauffé auquel on imprime un mouvement rotatoire. Pour s'en servir, on l'introduit dans un entonnoir ordinaire ou muni d'un petit renflement à la partie supérieure de la douille, et l'on verse dessus le liquide à filtrer.

On utilise le glaswolle : pour filtrer des solutions acides ou alcalines; des solutions salines, comme le nitrate d'argent; le colloïdion, la liqueur de Fehling, etc. Il est même préférable à l'amiante, qui se met plus difficilement en boule et qui présente l'inconvénient de se détacher par fragments venant flotter dans le liquide filtré. Enfin, il peut servir un très grand nombre de fois, puisqu'il suffit, pour le purifier, de le laver à grande eau et de le faire sécher.

A l'aide des étoffes de fil, de laine, de molleton, on effectue des filtrations qui sont moins parfaites que les précédentes et que l'on désigne sous le nom de *colatures*. Tantôt la colature s'exécute au moyen des *étamines* ou des *blanchets* que l'on tend à la main ou que l'on fixe sur un châssis; tantôt au moyen des *chausses* dites d'*Hippocrate*, sortes de sacs en laine ou en feutre ayant la forme d'un cône renversé. Le fond du cône peut être soulevé par une ficelle, ce qui permet d'activer la filtration en mettant de nouvelles surfaces en contact avec les liqueurs. Ces appareils, en raison de la grande hauteur de la colonne liquide, débitent beaucoup; mais les premières portions qui passent sont ordinairement troubles et il convient de les remettre sur le filtre. Ils sont fort employés pour les sirops et les liqueurs neutres qui ne doivent pas avoir une transparence parfaite; on évite leur emploi pour les solutions alcalines qui désorganisent rapidement les tissus.

Les filtres de coton sont ordinairement réservés pour les liquides précieux, non corrosifs, comme les huiles essentielles. On tasse légèrement dans le col d'un entonnoir une petite quantité de coton cardé, de manière à ce que l'essence s'écoule goutte à goutte dans le récipient.

De toutes les substances employées pour opérer la filtration, c'est sans contredit le papier gris qui rend les plus grands services. On se sert de papier gris non collé, dit papier Joseph, en forme de cône *simple* ou *plissé*, disposé dans un entonnoir de verre.

Les filtres lisses s'obtiennent simplement en pliant en quatre

suivant deux diamètres qui se coupent à angle droit, une feuille de papier circulaire; leur disposition dans l'entonnoir est telle qu'ils doivent s'appliquer exactement contre les parois, car c'est seulement lorsque cette condition est remplie qu'ils fonctionnent avec régularité.

On se sert de filtres lisses quand il faut recueillir et au besoin doser les matières solides; il est alors fort commode de procéder au lavage de ces dernières, soit au moyen de l'eau que l'on ajoute directement, soit au moyen d'une bouteille à laver, comme celle de la figure 15, qui se trouve dans tous les laboratoires.



FIG. 15.



FIG. 16.

Bouteille de Berzelius.



FIG. 17.

A-t-on besoin d'un jet mince et rapide pour détacher les matières qui adhèrent aux parois des filtres, on se sert de la bouteille à laver de Berzelius. Elle est uniquement formée d'un petit flacon au bouchon duquel on adapte un tube capillaire. On souffle fortement par le tube de manière à augmenter la pression intérieure; si alors on renverse le flacon, l'eau qu'il contient sera projetée au dehors sous forme de mince filet. Enfin, quand le précipité est très lourd et se dépose avec facilité, on peut le laver par décantation, c'est-à-dire avec des quantités successives d'eau distillée que l'on

décante chaque fois : une tige de verre mouillée (fig. 17), tenue contre la lèvre du tube ou du verre à expériences aide beaucoup à décanter le liquide sans déplacer le précipité.

Parfois on se contente d'étendre une feuille de papier à la surface d'une étamine tendue sur un châssis, mais la filtration est toujours très lente. Aussi est-il préférable de se servir de la pâte à papier, d'après le procédé de Desmarests. Nous reviendrons sur cette question à propos des sirops et des mellites.

Les filtres à plis sont d'un usage beaucoup plus fréquent. Comme les plis se déforment rapidement sous l'influence de la pression, et comme le liquide ne passe facilement que dans les points où le papier n'est pas en contact avec le verre, on a proposé l'emploi de brins de paille; d'entonnoirs en fil métallique ayant la forme de la feuille de papier plié; d'entonnoirs à cannelures droites ou mieux en spirales obtenues par le moulage.

Dans tous les cas il importe surtout de disposer avec soin le filtre dans l'entonnoir : si on l'enfonce trop, il tend à former inférieurement une sorte de bourrelet qui ralentit l'écoulement; si on l'enfonce trop peu, sa partie inférieure se déforme, s'arrondit et se déchire avec facilité. Enfin, il ne faut pas oublier de placer entre l'entonnoir et le col du flacon qui sert de récipient un peu de papier plié en plusieurs doubles, petite précaution qui n'a pas seulement pour but d'assujettir plus solidement l'entonnoir, mais surtout d'établir avec l'extérieur une libre communication et d'éviter par conséquent tout excès de pression à l'intérieur. Cet excès de pression ralentirait la filtration et même pourrait l'arrêter tout à fait.

Le choix du papier a une importance particulière. On se sert le plus souvent de papier gris ou blanc et de papier Berzelius.

Le papier gris est ordinairement très impur. Il doit sa coloration à la présence de l'oxyde de fer. Pour lui donner plus de poids, on y ajoute souvent frauduleusement des sels calcaires, du sable, de l'argile, etc. On a trouvé des papiers à filtrer qui renfermaient jusqu'à 12 p. 100 de carbonate de chaux; un tel papier produit une vive effervescence au contact des liquides acides, et si l'acide se combine à la chaux pour former un sel insoluble, on obtient un liquide trouble ou même laiteux.

Si l'on n'a que du papier gris à sa disposition et s'il s'agit de filtrer un liquide destiné à l'usage interne, il convient de laver le filtre au préalable avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique pour enlever la chaux et l'oxyde de fer; on termine ensuite par un lavage à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée, jusqu'à ce que cette dernière ne précipite plus par le nitrate d'argent.

Pour éviter ces opérations, il est préférable de se servir de papier blanc; celui-ci est de bonne qualité lorsqu'il donne moins de 0, 20 de résidu à la calcination. On peut au besoin le laver à l'eau bouillante, s'il s'agit de filtrer des liqueurs de table qui doivent avoir une saveur très franche, ou des médicaments peu sapides, comme le petit-lait. On enlève par là les matériaux solubles qui se dissoudraient dans les liquides en leur communiquant une odeur et une saveur désagréables.

Enfin le papier suédois dit Berzelius ne laisse presque rien à l'incinération. Il est surtout réservé pour des expériences précises, dans les analyses qui comportent un dosage exact des matières solides ou liquides.

Certaines filtrations ne peuvent se faire facilement qu'à chaud, comme celles des corps gras liquides, l'huile de ricin par exemple, ou solides et facilement fusibles, comme l'huile de laurier, le beurre de cacao. On se sert alors d'un entonnoir métallique à double enveloppe possédant : 1° une tubulure qui sert à introduire de l'eau entre les deux enveloppes; 2° un tube C muni d'un robinet d'écoulement; 3° un appendice B qui communique avec le double fond et qui est chauffé avec une lampe à alcool; 4° une tubulure D qui sert à l'introduction de la vapeur quand on veut entretenir l'échauffement à l'aide de cet agent (fig. 18).

Lorsqu'on ne possède pas cet appareil, on conçoit que l'on puisse à la rigueur le remplacer par un entonnoir ordinaire que l'on dispose dans une étuve; la chaleur de l'étuve liquéfie les corps gras et diminue la viscosité des liquides huileux.

Enfin, on évite la déperdition des liquides volatils ou l'altération de ceux qui se modifient au contact de l'air, par l'emploi de l'appareil de Donovan, modifié par Riouffe. Il se compose d'un entonnoir dans lequel on place un filtre en rapport avec la nature du liquide à filtrer, un filtre de papier, un tampon de coton,

de glaswolle, d'amiante ou de fulmicoton, une couche de verre pilé, etc. Le couvercle de l'entonnoir est percé de trois ouvertures : la première *t* est en rapport avec un tube en S qui sert à l'introduction du liquide ; la seconde *c* établit une communication avec

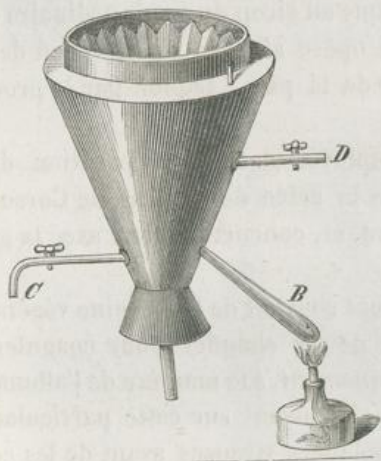


FIG. 18.

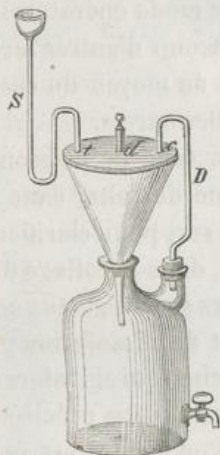


FIG. 19.

le récipient à l'aide d'un tube latéral *D* qui empêche tout excès de pression entre les deux vases. La troisième ouverture *d*, qui peut être fermée par un bouchon à l'émeri, donne issue à l'air ; on la maintient ouverte pendant l'introduction du liquide, on la ferme ensuite et la filtration s'exécute avec régularité (fig. 19).

Clarification.

La dépuration des liquides ou même des solides, en vue de séparer les matières étrangères qu'ils contiennent, prend le nom de *clarification*. Cette opération est une sorte de purification par intermède ; car elle repose sur l'emploi d'un corps capable de se modifier par la chaleur ou par les agents chimiques.

En pharmacie on utilise le plus souvent l'albumine de l'œuf, l'albumine végétale, la gélatine, la colle de poisson.

L'eau albumineuse, que l'on remplace avantageusement dans

les arts par le sang des animaux, est d'un usage très général. Sous l'influence de la chaleur elle se coagule à partir de 60°; en devenant insoluble, elle forme des réseaux qui englobent les particules étrangères et les entraîne à la surface en vertu de sa légèreté; on l'enlève ensuite sous forme d'écume.

Ce mode opératoire s'applique au sirop de sucre ordinaire et à beaucoup d'autres sirops. On opère ainsi la clarification des sirops au moyen du charbon et de la pâte à papier par le procédé de Desmarests.

La colle de poisson est employée dans la préparation de la tisane de Feltz, dans celle de la gelée de mousse de Corse; on s'en sert pour clarifier la bière, et, concurremment avec la gélatine, dans le collage des vins.

Les sucres végétaux contiennent souvent de l'albumine végétale à l'état de dissolution; il suffit de les chauffer pour coaguler ce principe, qui agit alors mécaniquement, à la manière de l'albumine de l'œuf. C'est précisément en s'appuyant sur cette particularité que l'on dépure les sucres des solanées vireuses avant de les concentrer sous forme d'extrait, comme les sucres de ciguë, de belladone, de datura stramonium.

Dans les arts la défécation du jus de betterave s'effectue au moyen de la chaux, qui non seulement sature les acides libres, mais aussi forme avec l'albumine végétale une combinaison insoluble et avec le sucre un saccharate de chaux plus stable que le sucre lui-même. L'excès de chaux est enlevé, soit par l'alun ammoniacal ou mieux le phosphate d'ammoniaque, soit par un courant d'acide carbonique.

On peut aussi rapprocher de la clarification l'opération du *clairçage*, qui consiste à faire filtrer dans une masse cristalline une solution concentrée de même nature. On clairce, par exemple, les pains de sucre à l'aide d'une solution concentrée de sucre pur, afin de déplacer la mélasse qui imprègne les cristaux.

Expression.

L'expression est une opération toute mécanique qui consiste à

séparer d'une substance molle et solide les liquides qu'elle renferme.

Lorsque la pression doit être modérée, on se contente parfois de presser entre les mains les matières convenablement divisées, comme dans la préparation des sucres non dépurés par la méthode de Storck ; mais cette méthode est si imparfaite que l'on a le plus souvent recours à un carré de toile dans lequel on exprime le produit.

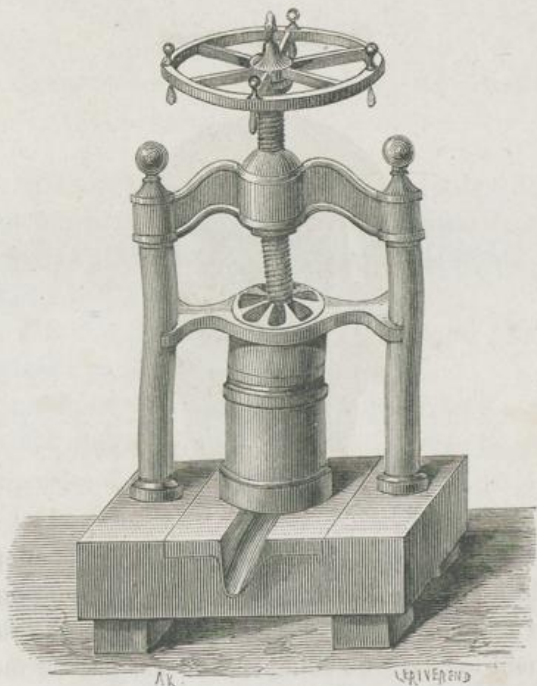


FIG. 20.

Pour les teintures préparées par macération, on se sert avec avantage de la presse de M. Collas ou d'une presse analogue (fig. 21). C'est une petite presse portative en fonte, d'une seule pièce, pouvant se fixer sur une table à l'aide de quatre vis.

Lorsque la pression doit être plus considérable, on a recours aux presses hydrauliques, aux presses à leviers, à cylindre ou à vis ; ces dernières sont à peu près les seules que l'on rencontre dans les officines (fig. 20).

Les précautions à prendre pour que l'opération réussisse bien sont les suivantes :

1° Il faut éviter de comprimer les matières entre des tablettes formées de corps susceptibles de réagir sur elles. Aussi, en pharmacie, les presses sont-elles munies d'une double paire de plaques, l'une en cuivre, l'autre en étain.

2° Les matières seront disposées en couches uniformes, afin que la pression puisse s'exercer également sur toute la masse.



FIG. 21.

3° La pression doit être graduée convenablement ; car s'il est possible de comprimer sans beaucoup de précautions les fruits charnus et les plantes herbacées dont les sucs très fluides traversent aisément les sacs de toile, il n'en est pas de même des liquides visqueux, qui ne s'écoulent qu'avec difficulté. Comme l'expulsion de ces liquides ne peut se faire que couche par couche, une pression brusque amènerait des déchirures dans les enveloppes et l'opération serait manquée.

4° Enfin lorsque les principes qu'il s'agit d'extraire ne sont pas fluides à la température ordinaire, il convient de les exprimer entre deux plaques chauffées à une température voisine de 100°.

Cette précaution doit être prise pour l'extraction de l'huile d'œufs, des beurres de cacao et de muscade, de l'huile des fruits de laurier.

CHAPITRE IV

DE LA PULVÉRISATION

PRÉPARATION DES POUDRES SIMPLES ET COMPOSÉES. — CACHETS MÉDICAMENTEUX.

La pulvérisation est une opération qui a pour but de diviser les corps solides en particules plus ou moins ténues.

Comme forme pharmaceutique, la poudre présente de précieux avantages :

1° Elle permet de multiplier les surfaces, ce qui donne une activité plus grande au médicament.

2° Elle est apte à former des mélanges intimes, comme des opiats, des électuaires, des potions, etc., ou à se laisser pénétrer facilement par les dissolvants que l'on veut saturer de ses principes solubles.

3° Son administration est facile, car, en général, elle est prescrite à petites doses ; lorsqu'elle ne peut agir qu'à haute dose, il est préférable de recourir à une autre forme pharmaceutique.

Toutes les substances solides peuvent-elles être amenées à l'état de poudre impalpable ? en un mot, la matière est-elle divisible à l'infini ?

Les anciens ont successivement expérimenté sur tous les corps sans rencontrer aucune exception, et les modernes, qui ont trouvé tant de corps nouveaux, surtout depuis un siècle, sont arrivés au même résultat, à savoir, qu'il n'y a aucune limite perceptible à la divisibilité. Il est facile de démontrer que nos sens ne peuvent atteindre qu'à un certain degré de petitesse et que les dernières parcelles que nous apercevons sont encore formées d'une multitude de parties distinctes.

Deux sens seulement peuvent nous donner la notion de la grandeur des objets, *le toucher et la vue*.

Par le sens du toucher, qui existe sur toute la surface cutanée, mais qui est surtout localisé dans la main, nous apprécions les contours et la forme géométrique des corps, nous sentons des objets tellement déliés, qu'il en faudrait des centaines pour égaler l'épaisseur d'un millimètre.

L'acier poli, le diamant, le verre, donnent à la main la sensation d'une surface géométrique, et cependant ces surfaces sont travaillées avec de l'émeri ou de l'égrisée, c'est-à-dire avec des poussières qui creusent des sillons proportionnés à leur grandeur : voilà donc des aspérités et des cavités que le toucher ne peut plus sentir.

Ce qui échappe au toucher est encore perceptible à la vue, car les parcelles d'or qui adhèrent au toucheau, par exemple, et que la main ne peut plus déceler, sont facilement aperçues en raison de leur couleur jaune qui se détache sur le fond sombre de la pierre. C'est pour la même raison que l'on voit distinctement des bulles de savon qui n'ont plus que $\frac{1}{10000}$ de millimètre de diamètre d'épaisseur; mais une bulle qui n'aurait que $\frac{1}{100000}$ de millimètre de diamètre ne pourrait être vue par aucun moyen.

Un grand nombre d'objets qui échappent à la vue sont encore visibles au moyen d'instruments grossissants. En effet, le microscope nous a révélé l'existence de tout un monde d'infiniment petits qui sont encore formés d'un nombre immense de particules. Pour ne citer qu'un exemple, une seule gouttelette de sang contient des milliers de globules rouges, et chacun de ces globules renferme à son tour de l'eau, un stroma, de l'hémoglobine, des lécithines, de la cholestérine, des sels; or, l'hémoglobine à elle seule, dans une de ses molécules, ne renferme pas moins de six éléments : carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et fer.

Bien que la chimie, par les lois des proportions définies et des proportions multiples, nous enseigne que la divisibilité de la matière a probablement un terme, concluons donc, d'après ce qui précède, que, dans la pratique, il n'y a pas de limite perceptible à la divisibilité, et qu'une substance solide quelconque étant donnée, on pourra toujours l'amener à l'état de poudre impalpable.

Autrefois, les poudres que l'on rencontrait dans les officines étaient assez grossières; maintenant, grâce à l'emploi d'appareils perfectionnés, elles sont ordinairement d'une grande ténuité. Leur finesse se reconnaît au toucher, à leur aspect mat, à leur adhérence; car, lorsqu'elles sont impalpables, elles coulent en quelque sorte à la manière d'un liquide.

En général, il y a avantage à pousser la pulvérisation jusque dans ses dernières limites, car la division, en multipliant les surfaces, augmente la puissance thérapeutique du médicament. Il y a cependant quelques exceptions, par exemple, pour les poudres irritantes, comme les cantharides, et les poudres sternutatoires, qui pourraient déterminer des accidents lorsque leur ténuité est trop considérable.

Si tous les corps solides peuvent être réduits en poudre, il s'en faut de beaucoup qu'ils puissent l'être par les mêmes procédés; dans le choix de ces derniers, il faut faire entrer en ligne de compte les propriétés physiques, comme les propriétés chimiques. En outre, il faut souvent faire subir aux substances quelques manipulations préliminaires, telles que : la dessiccation, l'extinction, la division ou section, l'émondation, la cribration.

La dessiccation préalable est indispensable; la pulvérisation ne saurait s'appliquer à des substances gorgées d'eau; en outre, les poudres humides ne se conservent pas. Il est même bon de remettre à l'étuve, avant de les pulvériser, les substances organiques qui sont desséchées depuis longtemps, car il n'est pas rare qu'elles aient emprunté à l'atmosphère une notable quantité d'eau. Pour les matières minérales, les sels hydratés par exemple, on les prive parfois de leur eau d'hydratation, comme c'est le cas du sulfate de fer cristallisé dans la préparation des pilules de Blaud.

L'extinction est maintenant peu employée depuis que l'on a supprimé les matières minérales d'un grand nombre de médicaments composés. Elle s'applique aux substances argileuses et siliceuses, que l'on rougit au feu et que l'on projette ensuite dans l'eau; sous l'influence du calorique, les molécules s'écartent, mais, par l'action du froid les couches superficielles se contractant brusquement, il en résulte une sorte d'équilibre instable dans la masse, qui tombe en poussière au moindre choc. C'est quelque

chose d'analogue à ce qui se passe dans la préparation des larmes bataviques, dont les phénomènes de rupture sont surtout attribués à la tension des couches extérieures, qui subissent inégalement l'action de la trempe et qui sont, par suite, inégalement dilatées. Toutefois, une seule extinction est ordinairement insuffisante, et il faut répéter l'opération plusieurs fois.

La division ou section est d'une évidente nécessité lorsque les matériaux à pulvériser sont volumineux. On se sert d'instruments tranchants, de couteaux, de ciseaux, de haches.

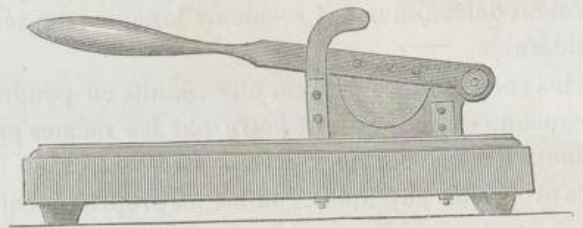


FIG. 22.

Le plus important de ces instruments est le couteau à manche, qui appartient à un levier du deuxième genre. Ordinairement la lame est plane, mais quand on lui donne une forme hémicirculaire, comme dans l'appareil d'Arnheiter et Petit, on possède un couteau doué d'une grande puissance, capable de diviser les substances ligneuses les plus dures (fig. 22).

On peut rapprocher de la division ou section : la *rasion*, *raspation* de quelques auteurs, qui s'opère à l'aide d'une lime ou d'une râpe, laquelle s'applique au bois de gayac, au quassia amara, au santal rouge et au santal citrin, à la racine de sassafras ; la *quassation*, qui a pour but de diviser les corps durs, soit à l'aide d'un marteau, soit en les frappant dans un mortier.

Dans l'*émondation* ou *cribration* on sépare les parties inertes ou altérées, ainsi que les matières étrangères. On crible les racines d'angélique, d'aristoloche, d'arnica, de contrayerva, de serpentinaire de Virginie, de valériane, etc., afin de détacher et de séparer la terre qui est engagée dans leurs radicelles ; on fait subir

la même opération à plusieurs fleurs pour en éliminer la poussière, les débris d'étamines, d'insectes ou de matières terreuses. On vanne les séminoïdes des Ombellifères.

Quelques substances doivent subir des manipulations particulières ayant pour objet une sorte de préparation ou de purification préalable. En voici quelques exemples.

Avec une spatule, on frappe sur une table la mousse de Corse pour en dégager les graviers et les petits coquillages; avant de la piler dans un mortier de fer et de la passer au tamis de soie, il convient encore de la contuser dans un mortier de marbre, avec un pilon de bois, et de la cribler. Alors seulement elle est privée de tous les corps étrangers qui l'accompagnent.

On rejette les semences des capsules de pavot et de la coliquinte, tandis qu'on les conserve dans les cardamomes, dont on rejette au contraire le péricarpe scarieux.

On détache par l'action de l'eau bouillante l'enveloppe des amandes, des pignons d'Inde et des semences froides, avant de les réduire à l'état de pâte fine ou d'émulsion.

Les coquilles d'œuf et d'huitre, le corail, les yeux d'écrevisse, les os de sèche, la corne de cerf calcinée, sont mondés avec soin avant d'être contusés dans un mortier.

Le riz, en raison de sa consistance cornée, doit être arrosé de temps en temps sur une toile avec de l'eau froide, jusqu'à ce qu'il soit devenu opaque et friable. On le pulvérise ensuite sans résidu et on fait sécher la poudre à l'étuve.

Le codex recommande de laisser tremper le salep dans l'eau froide pendant 12 heures, afin de pouvoir en détacher facilement les enveloppes; en outre, l'eau qui pénètre dans son tissu change en quelque sorte sa structure et la masse devient plus friable.

C'est pour obtenir un résultat analogue que l'on soumet à l'action de la vapeur d'eau la noix vomique et les semences de Saint-Ignace, ce qui permet ensuite de les passer au moulin et de les contuser dans un mortier.

Afin de faciliter la pulvérisation, il faut couper transversalement certaines écorces très fibreuses, celles de garou, par exemple, en tranches très étroites. La même manipulation s'applique à l'écorce de chêne et à celle de simarouba. On prive d'autres

écorces, comme celles de quinquina gris, des cryptogames qui peuvent se trouver à leur surface.

Il existe huit modes principaux de pulvérisation usités dans les officines :

- 1° La contusion ;
- 2° La trituration ;
- 3° Le frottement ;
- 4° La mouture ;
- 5° La porphyrisation ;
- 6° La dilution ;
- 7° La pulvérisation par intermède ;
- 8° La pulvérisation chimique.

I. Contusion.

C'est le mode de pulvérisation le plus usité en pharmacie. Il s'exécute au moyen d'un mortier muni d'un pilon.

Lorsque les substances sont très denses, difficiles à pulvériser, on se sert d'un mortier de fer. Il faut cependant le proscrire lorsque la poudre doit être incolore ou qu'il faut éviter la présence de quelques parcelles métalliques. S'agit-il de pulvériser des matières minérales très dures, on a recours au mortier d'agate des



FIG. 23.
Mortier.



FIG. 24.
Mortier couvert.

minéralogistes. En pharmacie, on se sert couramment de mortiers en marbre, en verre, en porcelaine (fig. 23-27).

Lorsque l'on pulvérise un corps par contusion, il arrive néces-



FIG. 25.
Mortier d'agate.



FIG. 26.
Tête de laiton du pilon d'agate.



FIG. 27.
Pilon fixé dans un anneau.

sairement qu'à un moment donné une partie du produit a la ténuité voulue; mais elle est mélangée à des parties plus ou moins grossières, de telle sorte qu'il serait à peu près impossible de terminer l'opération, à moins de la prolonger outre mesure. De là la nécessité de séparer de temps en temps les parties les plus fines. On se sert alors d'un tamis, sorte de tissu en crin ou en soie tendu sur un cylindre de bois sur lequel on peut adapter un couvercle, de manière à éviter toute déperdition. L'emploi d'un tamis couvert est surtout nécessaire lorsque l'on veut obtenir des poudres très fines; sans cette précaution, d'après Henry, la perte peut s'élever, en moyenne, de 7 à 8 p. 100. Soit pour cette raison, soit parce que la poussière est dangereuse à respirer, il faut se servir d'un tamis couvert pour les substances suivantes :

Arnica	Gommes-résines
Bétoine	Résines
Ellébore blanc	Cantharides
Coloquinte	—
Garou	Sels de cuivre
Ipéca	— de mercure
Jalap	Acide arsénieux
Scille, etc.	Oxyde rouge de mercure.

Pour toutes ces substances, il est même bon de recouvrir le

mortier, soit d'un sac de peau disposé en forme de cône dont le sommet est fortement fixé au pilon, soit d'un couvercle en bois pour éviter les projections (fig. 24). Comme l'a judicieusement fait remarquer Baumé, il y a déjà longtemps, ce mode opératoire est bien préférable à celui qui consiste à fixer les poussières en ajoutant dans le mortier soit de l'huile ou des amandes, soit un peu d'eau.

Enfin, dans le tamisage, il est nécessaire de remuer circulairement le tamis ou simplement de l'agiter avec les mains; car, si l'on frappait fortement le bord du tamis contre un plan résistant, en vue d'abrégé l'opération, on obtiendrait une poudre non homogène, remplie, par exemple, de fibres végétales.

D'après le codex, on pulvérise au mortier de fer :

Racines :		Feuilles et fleurs :	Sommités fleuries :
Aunée	Ipéca	Asarum	Marjolaine
Bardane	Jalap	Belladone	Millepertuis
Bistorte	Rhubarbe	Ciguë	Origan
Bryone	Salep	Jusquiame	Petite centaurée
Colombo	Quassia râpé	Nicotiane	Rue
Curcuma	Sassafras râpé	Oranger	Sabine
Gengembre	Valériane	Stramonium	—
Iris	Ellébore	—	Séminoïdes d'ombellifères
Patience	Polygala	Kouso	—
Pyrèthe	Serpentaire	—	Cantharides
Tormentille	Squames de scille.	Graine de lin	Cloportes
Zédoaire		— Moutarde	Cochenille
		Seigle ergoté.	Charbon végétal.

Le même procédé s'applique à la pulvérisation d'un certain nombre de matières minérales, telles que :

Bioxyde de manganèse	Cinabre
Oxyde de plomb fondu	Oxysulfure d'antimoine
Sous-acétate de cuivre	Sulfure d'antimoine.

On se sert d'un mortier de marbre et d'un pilon de bois pour les substances suivantes :

Armoise	Muscades	Bicarbonate de soude
Digitale	Riz	Nitrate de potasse
Dictame de Crète	Mousse de Corse	Alun
Sucre très blanc	Savon blanc	Tartrate de potasse neutre
		Sel de Seignette.

Les produits chimiques, salins ou acides, et, en général, les sels blancs qui, par leur dureté ou leur acidité, pourraient attaquer les mortiers de marbre ou perdre leur blancheur dans un mortier de fer, sont pulvérisés dans des mortiers de porcelaine.

Exemples :

Acide arsénieux
Emétique
Oxyde rouge de mercure
Sublimé
Sulfure jaune d'arsenic
— rouge d'arsenic

Acide citrique
— oxalique
— tartrique
Tartate acide de potasse
— ferrico-potassique
Sulfate de potasse.

II. Trituration.

La trituration consiste à écraser la substance dans un mortier, en imprimant au pilon un mouvement circulaire. Elle s'applique aux matières ayant peu de cohésion, ou qui se ramollissent sous l'influence de chocs répétés, comme les gommés-résines.

Autrefois, pour pulvériser les gommés-résines, on recommandait d'ajouter un peu d'huile au fond du mortier et d'huiler légèrement la tête du pilon; mais ce moyen est mauvais, parce que l'huile rancit et que l'opération reste toujours difficile à exécuter. J'en dirai tout autant du moyen indiqué par Guibourt, lequel consiste à dessécher au préalable les gommés-résines à l'étuve, car on change la nature du médicament par la perte ou l'altération des principes volatils.

Au surplus, il est rare que les gommés-résines soient administrées en nature; on les associe le plus souvent à d'autres substances et on les pulvérise par intermède. Cependant, si l'opération doit être exécutée à sec, on suit la marche qui est donnée par le codex : on monde la gomme-résine des impuretés qui peuvent y adhérer, on la pulvérise grossièrement et on la fait sécher par une exposition convenable dans une étuve modérément chauffée. On achève la pulvérisation par trituration dans un mortier de fer et on passe la poudre au tamis de soie couvert.

On applique ce procédé aux substances suivantes :

Assa-fetida
Euphorbe

Myrrhe
Oliban

Gomme-ammoniaque
— gutte.

Scammonée

La poudre de castoréum s'obtient également par trituration; on déchire les poches, on rejette l'enveloppe extérieure et autant que possible les membranes intérieures, puis, après séchage dans une étuve modérément chauffée, on pulvérise par trituration dans un mortier de fer et on passe au tamis de soie.

Un procédé analogue s'applique à l'opium. On le coupe par tranches minces que l'on fait sécher à l'étuve; on le pulvérise ensuite par contusion et par trituration.

Enfin les substances suivantes sont pulvérisées par simple trituration dans un mortier de fer et passées au tamis de soie :

Benjoin	Résine de gaïac
Colophane	— de mastic
Succin	— de sandaraque
	— de sangdragon.

Pour quelques sucs végétaux concrets, comme l'aloès et le cachou, il faut piler grossièrement le produit dans un mortier de fer, puis, après dessiccation parfaite, pulvériser par trituration et passer au tamis de soie.

IV. Mouture.

Elle s'exécute dans les officines au moyen de moulins à dents de fer ou à noix d'acier, analogues à ceux qui servent à moudre le poivre et le café.

Pour pulvériser la noix vomique, on lave les semences à l'eau froide, on les expose sur un tamis de crin à la vapeur de l'eau bouillante, et quand elles sont bien ramollies, on les broie dans un moulin à poivre. Il ne reste plus qu'à faire sécher la poudre à l'étuve et à la passer à travers un tamis de crin serré.

La mouture s'applique aussi à la préparation de la poudre de farine de lin et à celle de la moutarde.

Au lieu de piler la graine de lin dans un mortier de fer, à l'aide d'un pilon à tête étroite, on se sert d'un moulin dont les arêtes tranchantes coupent les semences plutôt qu'elles ne les écrasent.

[Cette farine contient donc toute la graine, amande et spermoderme; comme elle renferme une grande quantité d'huile, en moyenne 30 p. 100, elle doit être récemment préparée et ne présenter aucune rancidité. Bien préparée, elle est douce au toucher et s'agglomère quand on la presse entre les mains; elle forme émulsion avec l'eau et ne doit pas bleuir par la teinture d'iode.

On prépare de la même manière la poudre de moutarde noire, dite farine de moutarde.

La farine de moutarde possède la couleur jaune verdâtre de l'amande, mélangée au rouge brunâtre du spermoderme. Elle n'est pas amère, ne bleuit pas par la teinture d'iode et dégage une huile volatile très âcre quand on la délaye avec de l'eau.

V. Porphyrisation-Trochiscation.

La porphyrisation consiste à pulvériser les corps sur une table plane, nommée porphyre, à l'aide d'une molette de même nature.

On donne le nom de porphyre à une roche très dure, compacte, susceptible d'un beau poli, ayant pour base une pâte feldspathique homogène ou de pétrosilex. On peut cependant se servir d'une table quelconque, pourvu qu'elle soit plus dure que la matière qu'il faut pulvériser.

La molette, qui est souvent simplement en verre, doit posséder une surface inférieure légèrement convexe, et non plane, afin de permettre à la matière de s'insinuer entre elle et la table.

La porphyrisation ayant pour objet d'obtenir des poudres très fines, il est évident qu'elle ne s'applique qu'aux substances déjà amenées à un certain degré de division. Elle peut s'exécuter de deux manières, soit par voie sèche, soit par voie humide.

Si l'on veut obtenir une poudre très fine, il faut broyer à sec et par petites portions, sur une table de porphyre, les substances suivantes :

Acide arsénieux
Oxyde rouge de mercure

Limaille de fer
Sels d'antimoine

Sulfure jaune d'arsenic
— rouge d'arsenic

— de Bismuth
Succin.

Lorsque les corps ne sont pas altérés par l'eau, il y a avantage à se servir de ce liquide, car l'opération s'exécute alors avec plus de facilité. Exemple :

Corne de cerf calcinée
Sulfure de mercure
Protochlorure de mercure

Coraux
Os de seiche
Pierre ponce.
Yeux d'écrevisses.

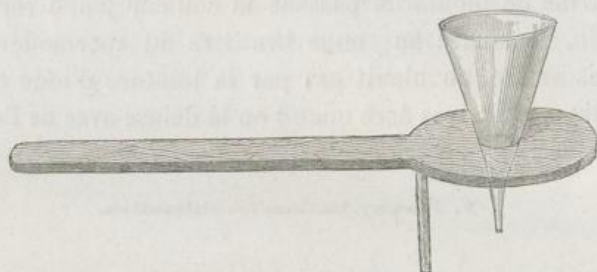


FIG. 28.

Ordinairement, tandis que la poudre est encore humide, on la transforme en trochisques. Il suffit de l'amener à l'état de pâte molle que l'on verse dans un entonnoir en fer blanc ou en verre dont le col s'applique sur l'ouverture annulaire d'une lame de bois munie d'un petit pied.

On frappe légèrement avec le pied sur une table recouverte d'une feuille de papier; à chaque petit choc, une faible portion de la masse s'échappe du bec de l'entonnoir et prend la forme d'un petit cône qui sèche parfaitement.

Prenons comme exemple la préparation de la poudre de corail rouge.

On pile le corail dans un mortier de fer et on le passe au tamis de crin. On lave la poudre à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, on la broie, encore humide, sur une table de porphyre, en y ajoutant au besoin un peu d'eau. On délaye la pâte dans l'eau pour séparer par décantation les parties les plus fines des parties les plus grossières; on traite celles-ci de la même manière par broyage, dilution et décantation, jusqu'à ce que l'on obtienne

enfin une poudre impalpable que l'on transforme en trochisques.

Ce procédé s'applique aux yeux d'écrevisse, aux coquilles d'huitre et aux coquilles d'œuf. Ici, la porphyrisation doit être précédée non seulement d'une contusion, mais encore d'un lavage à l'eau bouillante, pour entraîner une matière organique qui, en s'altérant, communiquerait à la poudre une odeur et une saveur désagréables.

VI. Dilution.

La dilution ne peut être appliquée qu'aux substances minérales sur lesquelles l'eau est sans action. Cette opération, qui est ordinairement consécutive à la porphyrisation, consiste à délayer la matière réduite en pâte dans une grande quantité d'eau; on laisse reposer un instant, afin de permettre aux parties grossières de se déposer, on sépare le liquide trouble, et celui-ci, par le repos, abandonne la poudre fine qu'il tenait en suspension.

Pour obtenir par dilution la poudre de bol d'Arménie, on commence par pulvériser cette argile ocreuse dans un mortier, on délaye la poudre dans l'eau et on abandonne le mélange à lui-même pendant quarante-huit heures, en ayant soin de l'agiter de temps en temps. On agite ensuite vivement la masse et on décante le liquide trouble, après que les parties grossières se sont déposées. Cette manipulation est renouvelée jusqu'à ce que toutes les parties fines aient été enlevées. Le résidu est rejeté.

Toutes les liqueurs étant reposées, le dépôt est recueilli sur une toile et on le réduit en trochisques que l'on fait sécher.

La poudre de craie, la poudre de corne de cerf, ainsi que celles de toutes les matières argiliformes, s'obtiennent de la même manière.

Ce procédé peut encore s'appliquer, après porphyrisation, au sulfure d'antimoine, au sulfure de mercure, à la pierre hématite : on sépare ainsi par dilution la poudre très fine des parties moins broyées, que l'on porphyrise de nouveau.

VII. Pulvérisation par intermède.

Certaines substances ne peuvent être pulvérisées directement; elles exigent l'emploi d'un agent intermédiaire dont la nature, du reste, peut être très variable.

La fleur de soufre, le calomel sont amenés à l'état de vapeur, et c'est l'air qui, en s'interposant entre les molécules gazeuses, détermine leur condensation à l'état de poudre impalpable.

Le camphre possède une élasticité particulière qui le fait résister à l'action du pilon. Au moyen d'une râpe à sucre, on le réduit en poudre grossière que l'on passe au tamis de crin; mais on peut aussi le pulvériser extemporanément en le triturant dans un mortier après l'avoir humecté avec de l'éther ou de l'alcool rectifié.

Le phosphore est si inflammable qu'il est de toute impossibilité de le pulvériser directement à la manière ordinaire.

On a proposé de le faire fondre simplement sous l'eau dans un petit flacon bouché avec soin; on agite ensuite vivement jusqu'à refroidissement complet. Casaseca préfère se servir d'alcool concentré. Bœttger recommande de remplacer l'eau pure par de l'urine, ou mieux par une solution d'urée qui subirait une certaine décomposition; mais, d'après Blondlot, on peut substituer à l'urée toute autre substance soluble capable d'augmenter notablement la densité du liquide pulvérisateur. Il est évident, en effet, que le liquide sera d'autant plus efficace que sa densité se rapprochera davantage de 1,83, qui est la densité du phosphore solide.

Pour réduire en poudre les métaux ductiles et peu fusibles, comme l'or et l'argent, on se sert de ces métaux amenés à l'état de feuilles extrêmement légères; on triture ces dernières avec un corps dur, soluble dans l'eau, comme le sucre, le sel marin, le sulfate de potassium. On se débarrasse ensuite de l'intermède au moyen de l'eau bouillante.

Lorsqu'il s'agit de pulvériser des métaux fusibles à une température relativement basse, comme le plomb et l'étain, on les

verse, après fusion, dans une boîte en bois ou en fer garnie intérieurement d'aspérités et blanchie à la craie ; on agite vivement jusqu'à solidification. On passe la poudre ainsi obtenue au tamis de soie.

Le zinc se pulvérise en agitant le métal en fusion dans un mortier échauffé à l'aide d'un pilon également chauffé. Le codex recommande de préparer la poudre d'étain de la même manière.

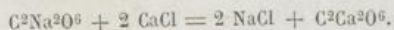
L'emploi du calorique pour pulvériser les métaux facilement fusibles se fait en grand à l'aide du disque de Rostaing : que l'on verse, par exemple, du plomb fondu sur un disque en fonte ou en terre réfractaire animé d'un mouvement circulaire de 2000 tours à la minute, en vertu de la force centrifuge le métal sera vivement repoussé du centre à la circonférence, le liquide se divisera à l'infini, et chaque particule, étant brusquement refroidie, conservera sa forme pulvérulente.

VIII. Pulvérisation chimique.

Ces pulvérisations s'exécutent :

- 1° Par précipitation ;
- 2° Par hydratation ;
- 3° Par réduction.

Veut-on obtenir du carbonate de chaux en poudre impalpable et parfaitement pur, au lieu de pulvériser de la craie il suffira de mélanger deux dissolutions, l'une de carbonate de soude, l'autre d'un sel soluble de chaux, de chlorure de calcium, par exemple :



Ce procédé est donc applicable à toutes les substances qui sont insolubles ou peu solubles dans l'eau et qui peuvent être engendrées par double décomposition. L'expérience démontre que dans ce cas la poudre qui se précipite est véritablement impalpable, plus atténuée que celle que l'on peut se procurer par tout autre mode opératoire. Aussi l'applique-t-on à la préparation du phosphate de chaux précipité, à celle du sous-nitrate de bismuth, au calomel obtenu à l'aide d'un sel de mercure au minimum, etc.

Deux substances, la chaux et la baryte caustiques, se pulvérisent aisément par hydratation. L'eau s'y combine avec un grand dégagement de chaleur et il en résulte des hydrates pulvérulents.

On obtient semblablement l'hydrate de magnésie avec de la magnésie calcinée. Il suffit de délayer cette dernière dans 25 à 30 fois son poids d'eau distillée et de maintenir le tout en ébullition pendant 20 minutes. On jette sur une toile et on dessèche la poudre dans une étuve à une température de 50°, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus rien de son poids.

Au lieu de se procurer de l'or en poudre à l'aide du procédé indiqué plus haut, on peut recourir à une solution de chlorure d'or que l'on additionne de sulfate de protoxyde de fer : la liqueur se trouble, le sel d'or est réduit et le métal précieux ne tarde pas à se précipiter.

On peut rapprocher de cette action réductrice celle que l'hydrogène exerce à chaud sur le peroxyde de fer, ce qui fournit du fer en poudre extrêmement fine, plus aisément que par la porphyrisation.

Tels sont les procédés généraux usités en pharmacie pour obtenir les poudres médicamenteuses.

Dans les arts on se sert de moyens mécaniques plus puissants.

Une série de mortiers, par exemple, dont les pilons sont mus en commun par un arbre de couche, constitue une pilerie mécanique. Comme complément, on y ajoute une tamiserie également mécanique, constituée par un châssis auquel une bielle communique un mouvement de va-et-vient, de manière à faire mouvoir les tamis disposés dans les carrés de ce châssis.

Dans les ateliers de l'État, on pulvérise le charbon destiné à la poudre de guerre dans de grands tonneaux tournant sur leur axe et dans l'intérieur desquels circulent des gobilles, sortes de boulets en fonte d'un poids considérable.

Pour la pulvérisation des substances vénéneuses, M. Gélis a proposé l'emploi d'un cylindre en fonte dans lequel la pulvérisation s'opère au moyen de 40 à 50 kilogrammes de gobilles en fonte, de 1 centimètre de diamètre.

Ces moyens puissants permettent à l'industrie de livrer aux pharmaciens des poudres d'une ténuité parfaite ; mais, sauf quel-

ques cas rares, il est encore préférable de préparer soi-même les poudres dont on a besoin en se conformant aux règles que nous venons d'exposer.

Rapport entre la poudre et la matière première.

En général, une poudre bien préparée est plus active que la substance qui lui donne naissance, à moins que cette dernière ne soit sensiblement homogène; dans ce dernier cas, la pulvérisation doit être complète. Exemples :

Substances minérales	Opium	Agaric
Sels	Gomme arabique	Cannelle
Charbon	Résines	Jalap
Sucre	Gommes-résines.	Riz
Cantharides	Gamphre	Valériane, etc.
	Aloès	

Pour les drogues simples dont la partie active se pulvérise en premier lieu, ce qui est le cas le plus commun, l'ancien codex prescrivait de retirer les $\frac{3}{4}$ en poids de la substance à l'état de poudre. Le codex de 1866 conseille d'arrêter la pulvérisation quand il ne reste qu'un résidu blanchâtre, peu sapide, possédant une apparence ligneuse.

Cependant, il fait encore retirer les $\frac{3}{4}$ pour les corps suivants :

Ipéca	Feuilles d'Armoise
Feuilles d'Asarum	— de Dictame de Crète
— de Belladone	— de Digitale
— de Ciguë	— de Stramonium.
— de Jusquiame	

Au lieu de rejeter, comme on le faisait autrefois, la première poudre obtenue avec les écorces de cascarille et de quinquina, il est préférable de nettoyer avec un couteau la surface de ces écorces pour enlever les parties détériorées et les lichens, puis de pulvériser sans résidu. On applique cette manipulation, conseillée par Henry et Guibourt, à la gomme adragante, aux écorces d'angusture vraie et d'angusture fausse, et, en général, à toutes celles qui sont recouvertes d'excroissances cryptogamiques.

D'après ce qui précède, on voit que les poudres dans leurs diverses parties sont loin d'être homogènes aux diverses époques de la pulvérisation. L'analyse chimique vient à l'appui de cette remarque : dans l'ipécacuanha, par exemple, d'après les expériences de Pelletier, tandis que le méditullium ne renferme guère que 1 p. 100 d'émétine, l'écorce en contient 16 p. 100. De là le précepte de mélanger avec soin tous les produits pour obtenir un tout homogène. On y parvient facilement en forçant de nouveau la poudre à traverser les mailles d'un tamis.

Si l'on recherche maintenant quelle influence peut exercer la pulvérisation sur la nature des corps, on reconnaîtra que le plus souvent cette influence est nulle ou à peine sensible, au moins dans l'immense majorité des cas.

Cependant, la modification peut être notable. Chacun sait que l'acide arsénieux vitreux devient opaque par le fait de la pulvérisation et que sa solubilité dans l'eau diminue dans une énorme proportion. La couleur est souvent modifiée : le cinabre, rouge-brun en masse, devient vermillon à l'état pulvérulent; l'aloès en morceaux est vert-bouteille, tandis que sa poudre est jaune d'or. Le biiodure de mercure est d'un rouge vif; le volatilise-t-on dans un petit ballon, il se dépose sous forme d'un enduit jaunâtre qui redevient rouge par le frottement, etc.

Poudres composées.

Tout ce qui précède se rapporte à la préparation des poudres simples. Il est facile maintenant de formuler les règles qui doivent guider pour obtenir les poudres composées.

Autrefois on suivait la méthode de Sylvius. Que l'on imagine une poudre dans laquelle on fait entrer des bois durs, des racines ligneuses, des feuilles, des semences, des gommés-résines : on pilera d'abord, dit Sylvius, les substances dures, on ajoutera successivement celles qui sont de moins en moins difficiles à pulvériser, et, en dernier lieu, les résines et les gommés-résines.

Baumé fait judicieusement remarquer que beaucoup de drogues, qui font partie d'une poudre composée, renferment des

parties inertes qu'il convient de séparer; que les parties les plus ténues sont rejetées avec facilité dans l'atmosphère, et cela d'autant plus aisément que l'opération est plus longue. En conséquence, il pose en principe qu'il y a toujours avantage à piler et à pulvériser séparément chaque substance, à mêler le tout dans un mortier, enfin à le tamiser, pour rendre le mélange plus parfait. Il est évident que les corps qui exigent, pour être pulvérisés, l'emploi d'un intermède, comme les résines, les gommes-résines, la vanille, les semences émulsives, etc., seront également ajoutées à la fin de l'opération.

Ces observations conduisent aux règles suivantes :

1° Réduire séparément chaque substance en poudre.

2° Donner à chaque poudre le plus grand degré de finesse possible, afin de pouvoir ensuite obtenir un mélange homogène.

3° Porphyriser avec soin les matières minérales.

4° Ajouter en dernier lieu les matières molles, comme la vanille, le macis, les muscades, les amandes douces, etc., et n'ajouter qu'au moment du besoin les produits déliquescents, comme le carbonate de potassium.

5° Faire un mélange exact que l'on passe à travers un tamis de crin.

6° Enfin, de temps à autre, renouveler le tamisage pour reproduire l'homogénéité qui tend à se détruire par suite de l'inégale densité des ingrédients qui entrent dans la préparation.

Autrefois, les poudres composées étaient fort en honneur; aujourd'hui leur usage est très restreint. On peut citer, comme l'une des plus usitées, la poudre de Dower ou poudre d'ipécacuanha opiacée, dont voici la formule :

POUDRE DE DOWER.

Poudre de nitrate de potasse.....	40 grammes
— de sulfate de potasse.....	40 —
— d'ipécacuanha.....	10 —
— réglisse.....	10 —
Extrait d'opium desséché et pulvérisé.....	10 —

On fait sécher exactement toutes ces poudres et on les mélange avec le plus grand soin. Un gramme renferme 0,09 d'extrait d'opium sec.

Cette formule a subi de nombreuses modifications en passant d'un formulaire dans un autre. C'est ainsi que quelques pharmaciens, au lieu d'extrait d'opium, prescrivent l'opium brut desséché, fondent dans un creuset les deux sels, que l'on pulvérise ensuite dans un mortier; mais cette manipulation est inutile et l'extrait fournit un médicament mieux dosé.

Le codex recommande avec raison de ne faire les poudres composées qu'en petite quantité à la fois, et même de préparer extemporanément celles dans lesquelles il entre des matières hygrométriques.

Cachets médicamenteux.

Les poudres étant ordinairement prescrites à petites doses par le médecin, il en résulte que leur administration est toujours chose assez facile. Le malade les délaye dans un peu de liquide, d'eau, de vin ou de bouillon; ou bien il les prend dans une cuillerée de soupe, dans un peu de confiture, dans du pain azyme, etc.

L'idée d'administrer certains médicaments dans du pain azyme, notamment les poudres amères ou nauséuses, comme la rhubarbe, l'aloès, le sulfate de quinine, etc., est si naturelle qu'elle date déjà de loin. M. Limousin, habile pharmacien de Paris, a régularisé ce mode d'administration et imaginé les *cachets médicamenteux*.

Que l'on imprime dans deux petites rondelles de pain azyme une concavité suffisante pour contenir aisément le médicament, que l'on soude ces deux rondelles par leurs bords, on obtiendra un cachet qu'il sera facile d'ingurgiter et qui remplacera avantageusement les paquets, bols ou pilules que l'on prescrivait autrefois aux malades dans du pain azyme mouillé. Que l'on imprime maintenant sur chaque rondelle, à l'aide d'un mécanisme analogue à celui qui sert dans l'industrie pour estamper les feuilles de papier, ou même de métal, le nom et la dose du médicament, toute cause d'erreur sera nécessairement évitée.

L'appareil de M. Limousin comprend :

1° Une sorte de presse à disques mobiles permettant de souder

des cachets de trois dimensions différentes. Le disque supérieur s'adapte exactement à vis dans la tige qui fait mouvoir le levier, tandis que le disque inférieur porte simplement une queue qui entre à frottement dans un trou disposé sur la platine, ce qui permet de substituer facilement les disques les uns aux autres (fig. 29).

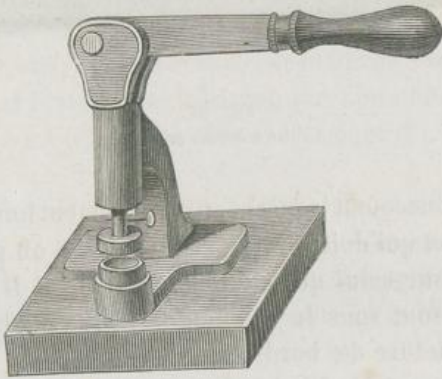


FIG. 29.
Appareil Limousin.

2° Trois planchettes garnies de rondelles concaves qui correspondent aux dimensions et à la forme des cachets que l'on veut fabriquer (fig. 30).

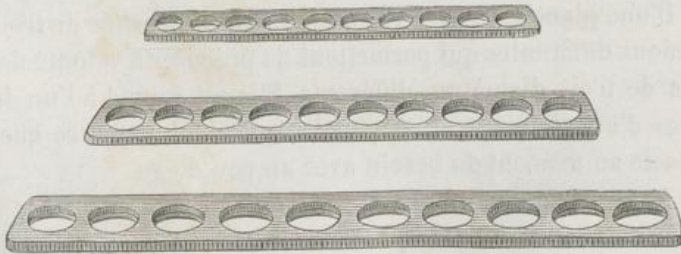


FIG. 30.

3° Trois mouilleurs ou porte-mèches pour humecter les bords des rondelles.

4° Une petite boîte renfermant une rondelle en feutre imbibée d'eau.

Pour opérer à l'aide de cet appareil, on dispose les cachets sur les disques de la planchette; on verse dans chacun d'eux la poudre au moyen d'une cuiller en bois ou mieux d'une mesure graduée à fond mobile (fig. 31).



FIG. 31.
Cuiller à mesure graduée.

On presse doucement la mèche, préalablement humectée, sur les bords du cachet qui doit servir de couvercle et on place le cachet ainsi préparé sur celui qui contient la poudre. Il ne reste plus qu'à porter le tout sous le disque de la presse afin d'achever le collage et la soudure des bords.

L'appareil permet de fabriquer des cachets de trois diamètres, puisque les disques mobiles, les planchettes et les mouilleurs sont disposés par série correspondant à ces trois grandeurs.

L'auteur a simplifié son procédé en imaginant un petit appareil usuel qui permet d'opérer extemporanément et auquel il a donné le nom de *cacheteur*.

Le cacheteur se compose :

1° D'une planchette perforée d'une série de cavités de trois dimensions différentes qui permettent de préparer à volonté des cachets de trois diamètres différents. Elle est munie à l'un de ses angles d'un récipient en porcelaine garni d'un feutre que l'on humecte au moment du besoin avec un peu d'eau.

2° D'une série de timbres en bois qui correspondent aux trois dimensions des cachets remplissant à la fois l'office de mouilleurs et de presses.

3° D'une série d'entonnoirs s'adaptant exactement dans les cavités pour introduire la poudre au centre de l'enveloppe.

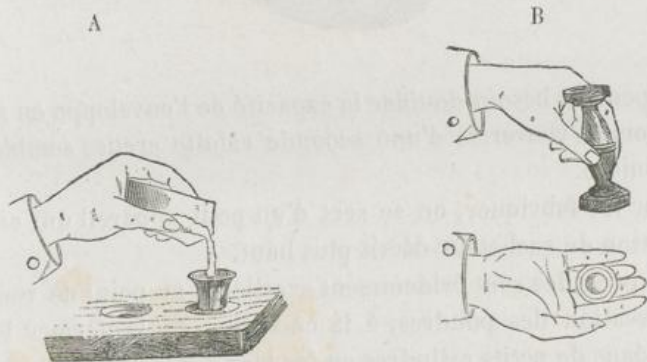
Voici maintenant la manière d'opérer.

1° On dispose un cachet vide dans chacune des cavités de la planchette, on adapte l'entonnoir et on verse la poudre (A).

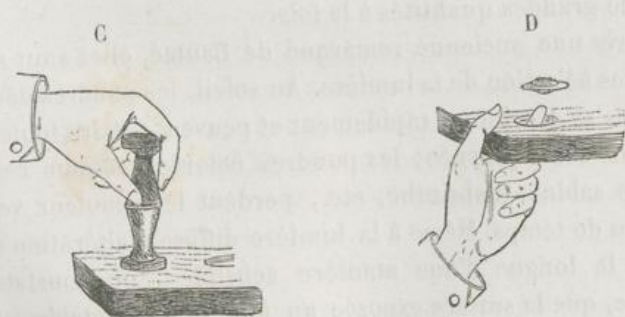
2° On applique le timbre en bois, du côté foncé, sur le feutre imbibé d'eau afin d'en humecter le pourtour, en évitant un excès d'humidité.

3° On porte ce timbre, faisant office de mouilleur, sur la partie concave de l'enveloppe et on répartit uniformément l'humidité sur les bords (B).

4° Après avoir déposé cette enveloppe dans la cavité de la planchette, au-dessus de celle qui contient la poudre, on applique le timbre, du côté clair, dans la cavité, de manière à souder les deux enveloppes ainsi juxtaposées, résultat que l'on obtient en imprimant au timbre un léger mouvement tournant (C).



5° Enfin, on introduit l'index dans la partie perforée pour en faire sortir le cachet (D).

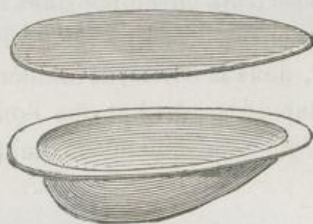


M. Limousin a également appliqué le capsulage par le pain azyme aux liquides huileux qui peuvent se conserver un temps

suffisant dans ces enveloppes sans laisser trace de leur passage dans la bouche et dans l'arrière-bouche.

Il a désigné sous le nom de *cachets-cuiller* ces sortes d'enveloppes, qui ont en effet la forme et la contenance d'une cuillère à café (E).

E



On peut au besoin doubler la capacité de l'enveloppe en se servant comme couvercle d'une seconde calotte creuse semblable à la première.

Pour les fabriquer, on se sert d'un petit appareil qui est une réduction du cacheteur décrit plus haut.

Ces procédés sont évidemment excellents au point de vue de la conservation des poudres, à la condition de renfermer les cachets dans de petits cylindres en fer blanc, à l'abri de l'humidité.

Les poudres végétales et animales, en raison sans doute de la grande surface qu'elles présentent à l'action des agents extérieurs, se conservent assez mal. On doit donc éviter d'en préparer de grandes quantités à la fois.

D'après une ancienne remarque de Baumé, elles sont surtout sensibles à l'action de la lumière. Au soleil, les poudres des fleurs délicates se décolorent rapidement et peuvent perdre toute odeur dans une seule journée; les poudres colorées, comme celles de rue, de sabine, d'absinthe, etc., perdent leur couleur verte en très peu de temps. Même à la lumière diffuse, l'altération se produit à la longue d'une manière sensible : on constate, par exemple, que la surface exposée au jour diffère notablement par sa couleur de celle qui est habituellement placée du côté le moins éclairé.

Les poudres attirant avec avidité l'humidité, il est bon de les

exposer pendant quelque temps à la chaleur de l'étuve, selon le conseil de Parmentier, pour enlever la petite quantité d'eau qu'elles ont absorbée pendant leur préparation. On les renferme ensuite dans des vases de verre que l'on bouche exactement et que l'on place dans un lieu sec à l'abri de la lumière. Baumé a proposé l'emploi de vases en faïence ou en porcelaine; on pourrait encore, dit-il, se servir de bocaux en verre recouverts de papier noir, mais cela ôterait à l'officine ce coup d'œil de propreté qu'il est de la plus grande convenance de conserver.

CHAPITRE V

DE LA SOLUTION OU DISSOLUTION

PHÉNOMÈNES THERMIQUES. — DISSOLVANTS USUELS. — RELATIONS ENTRE LE DISSOLVANT ET LA NATURE DU CORPS DISSOUS. — DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ. — TABLES DE SOLUBILITÉ.

La solution ou dissolution est un phénomène qui résulte du mélange ou de la combinaison d'un liquide avec un corps solide, liquide ou gazeux, de manière à donner naissance à un nouveau liquide homogène.

Les pharmacologistes ont cherché à établir une distinction entre la solution et la dissolution.

D'après Henry et Guibourt, il y a *solution* quand on retrouve par évaporation le corps dissous avec toutes ses propriétés primitives. On opère au contraire une *dissolution* quand il y a action chimique et que les corps acquièrent des propriétés nouvelles, par exemple, lorsque l'on attaque du mercure par l'acide nitrique. Mais, comme le fait judicieusement remarquer Soubeiran, on sépare des opérations qui sont en réalité peu différentes les unes des autres; ainsi, l'eau additionnée de chlorure de calcium anhydre serait une dissolution, tandis qu'il y aurait simplement solution avec du chlorure de calcium hydraté.

Ces distinctions sont non seulement inutiles dans la pratique, mais elles sont encore complètement inexactes au point de vue théorique.

La solution ou dissolution d'un solide dans un liquide consiste évidemment dans la diffusion des molécules du premier dans celles du second, de manière à produire une symétrie parfaite dans toute la masse. Ajoutez quelques gouttes d'eau salée dans un

verre d'eau, et vous pourrez constater au moyen du nitrate d'argent qu'une partie aliquote quelconque du liquide renferme du chlorure de sodium.

On a attribué les phénomènes de solubilité ou d'insolubilité à une sorte d'antagonisme entre l'affinité et la cohésion. On a dit : un corps se dissout dans un liquide lorsque l'affinité de ce dernier est plus grande que la cohésion qui réunit entre elles les particules solides ; et la dissolution n'a pas lieu quand la cohésion l'emporte sur l'affinité. Cette explication est illusoire.

En effet, l'affinité et la cohésion, considérées comme forces particulières, doivent être rejetées de la science, au même titre que l'archée de Wan Helmont, la force vitale des anciens médecins, la force catalytique de quelques chimistes, etc. En quoi consiste, par exemple, la cohésion de l'or précipité d'une solution de chlorure d'or par du sulfate de protoxyde de fer ? Ce métal est à l'état de poudre impalpable, et cependant, même sous cet état, il est complètement insoluble dans l'eau. D'un autre côté, dire que l'or n'a pas d'affinité pour l'oxygène à la température ordinaire, tandis que le contraire a lieu pour le potassium, c'est exprimer un fait, une propriété, une qualité de ces deux métaux, sans en donner une explication plausible.

En se basant sur l'état moléculaire des corps, soit libres, soit en combinaison, Person a envisagé la solubilité des corps, dans un véhicule quelconque, comme une véritable combinaison.

Dans l'état actuel de la science, la solution d'un solide dans un liquide doit être simplement considérée comme un changement d'état. Or, ce qu'il y a de caractéristique dans les changements d'état, ce sont les phénomènes thermiques qui les accompagnent. Sous ce rapport, il est difficile d'établir une ligne de démarcation entre la solution et la combinaison.

Lorsque l'on fait arriver un rayon solaire sur un mélange d'hydrogène et de chlore à volumes égaux, pesant 1 gramme, il y a combinaison et dégagement de 652 calories. C'est un véritable changement d'état, puisque les molécules nouvelles ne possèdent plus ni les propriétés du chlore, ni celles de l'hydrogène. Cette perte de calorique est donc ici le phénomène qui caractérise le changement d'état, car si l'on rend à l'acide chlorhydrique formé

ces 652 calories, on reproduit le chlore et l'hydrogène dans leur état primitif, avec toutes leurs affinités par-dessus le marché.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent les combinaisons ne sont pas toujours caractérisés par un dégagement de chaleur. Un très grand nombre de corps se forment au contraire avec absorption de chaleur, comme le protoxyde d'azote, d'après Favre et Silberman, et, en général, tous les oxydes d'azote au moyen de leurs éléments, d'après les récentes expériences de M. Berthelot.

Dans la dissolution, il y a absorption de chaleur, ce qui tient :

1° A un changement d'état, analogue à la fusion ;

2° A l'écartement des molécules, résultat nécessaire de leur pénétration réciproque.

Mais il faut se rappeler que la dissolution peut être accompagnée de phénomènes concomitants, de telle sorte que l'on n'observe en réalité que la résultante de tous les effets thermiques. Dans la pratique, on peut donc rencontrer les trois cas suivants :

1° Il y a abaissement de température. Tel est le cas que l'on cherche à réaliser dans la préparation des mélanges réfrigérants.

2° Il y a dégagement de chaleur ;

3° Le phénomène thermique apparent est nul.

Ajoute-t-on une partie de neige à cinq parties d'acide sulfurique concentré, il se produit un grand dégagement de chaleur ; fait-on l'opération dans des proportions inverses, on obtient un mélange réfrigérant. On doit donc pouvoir mélanger ces deux corps en proportion telle que la température de l'acide reste invariable.

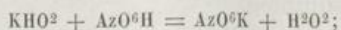
Lorsque l'on opère la dissolution d'un sel dans l'eau, du chlorure de sodium par exemple, les propriétés chimiques restent les mêmes ; seulement, il y a liquéfaction du sel, et ce changement d'état physique, en dehors du phénomène calorifique, est accompagné d'une variation de l'indice de réfraction, d'un changement de densité en rapport avec l'altération du volume des éléments. Ce sont ces phénomènes physiques qui caractérisent essentiellement la véritable dissolution.

M. J. Regnauld a étudié les modifications qui se manifestent

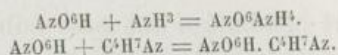
quand on mélange deux dissolutions salines. Lorsque la première contient un acide fort combiné à une base faible, et la seconde un acide faible uni à une base puissante, il y a constamment décroissance de l'indice de réfraction. Il y a au contraire une légère augmentation lorsque la double décomposition ne peut avoir lieu, l'acide fort étant combiné à la base forte, l'acide faible à la base faible.

En général, deux corps qui se combinent ou se dissolvent se contractent, et la température maximum résultant du mélange est généralement plus petite que celle qui correspond à cette contraction; bien plus, cette dernière, quoique considérable, peut être accompagnée d'un abaissement de température, comme c'est le cas de l'eau avec l'acide acétique monohydraté ou d'un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique. Il se passe sans doute ici quelque chose d'analogue à ce que l'on observe quand un corps solide se dissout dans l'eau, lequel absorbe non seulement la quantité de chaleur nécessaire pour se fondre, mais aussi une certaine quantité de chaleur qui augmente avec la proportion du dissolvant et qui correspond à l'écartement des molécules du corps dissous.

Toutefois, certaines dissolutions qui se produisent avec un grand dégagement de chaleur, comme la combinaison des acides avec les bases, peuvent être accompagnées d'une dilatation notable. En effet, si l'on mélange volumes égaux de deux dissolutions, l'une acide, l'autre alcaline, de manière à obtenir une saturation parfaite, il se manifeste une augmentation permanente du volume moyen, toutes les densités étant prises à la même température. Il faut cependant en excepter les saturations faites avec l'ammoniaque et les ammoniaques composées, qui donnent lieu à une contraction. On peut se rendre compte de ces différences en remarquant que la potasse, la soude, la baryte, sont des hydrates qui font avec les acides la double décomposition, de manière à mettre en liberté une molécule d'eau :



tandis que les bases ammoniacales se combinent simplement à l'acide :



En résumé, la dissolution ne saurait être complètement séparée de la combinaison, car il y a tous les intermédiaires possibles entre les phénomènes de combinaison et les phénomènes de dissolution les mieux définis. Elle est surtout caractérisée par un changement d'état accompagné de phénomènes thermiques, et, sous ce rapport, elle vient se placer à côté de la fusion et de la combinaison; mais elle diffère de celle-ci, parce qu'elle n'a plus lieu en proportions définies; de celle-là, parce qu'elle ne se produit plus à une température fixe.

Dissolvants usités en pharmacie.

Les dissolvants les plus généralement employés en pharmacie sont les suivants :

L'eau, le vin, la bière, le vinaigre, l'alcool, l'éther ordinaire, la glycérine, les huiles fixes, le chloroforme, le sulfure de carbone, divers carbures d'hydrogène, comme la benzine, l'essence de térébenthine, les huiles de pétrole.

L'eau dissout un grand nombre d'acides minéraux et organiques, les alcalis, les matières sucrées, gommeuses, mucilagineuses, l'albumine, la gélatine; un grand nombre de principes immédiats retirés des matières d'origine végétale et animale.

Les formiates et les acétates sont solubles dans l'eau. Il en est de même des azotates, à l'exception de ceux qui sont décomposés par ce liquide, comme ceux de bismuth et d'antimoine; des chlorures, excepté ceux d'argent et des sels de mercure au minimum; des sulfates, excepté ceux de baryte et de plomb; des phosphates, excepté ceux d'argent et de plomb, etc.

Les oxalates alcalins sont solubles, la plupart des autres sont insolubles ou peu solubles.

Le vin, la bière et le vinaigre se comportent à la manière de l'eau; mais la présence d'une petite quantité d'alcool dans les deux premiers, celle de l'acide acétique dans le vinaigre, ainsi

que les autres principes qu'ils peuvent tenir en dissolution, modifient dans une certaine mesure leur pouvoir dissolvant.

En général, l'alcool est apte à s'emparer des acides et des alcalis organiques, des matières grasses et résineuses, des huiles volatiles.

L'action dissolvante de l'éther est moins étendue; elle s'exerce sur les alcaloïdes; les huiles fixes et volatiles, les graisses, les résines; enfin, sur quelques sels minéraux, comme le sublimé, le perchlorure de fer, le chlorure d'or.

La glycérine possède un pouvoir dissolvant très étendu qui mériterait d'être plus utilisé qu'il ne l'est présentement à la préparation des médicaments. En effet, elle s'empare d'un grand nombre de substances qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, telles que :

1° Quelques métalloïdes, le brome en toute proportion, l'iode, le soufre, le phosphore, en petite quantité;

2° Les bromures, les iodures, les chlorures, les cyanures et les sulfures alcalins;

3° Les acides minéraux et organiques, ainsi que la plupart des sels solubles dans l'eau;

4° Les alcaloïdes et leurs sels, les tanins, les gommes, les sucres, les savons, l'albumine, etc.

Sont insolubles ou peu solubles dans la glycérine : le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther, les corps gras, les huiles volatiles, le camphre, les acides gras, les matières résineuses, la chlorophylle.

Les huiles fixes dissolvent les corps gras, plusieurs alcaloïdes, les huiles volatiles et pyrogénées, les carbures benzéniques, la chlorophylle. Le soufre et le phosphore ne s'y dissolvent qu'en petite quantité, même à chaud; par contre, l'iode et le brome y sont très solubles, mais ces deux métalloïdes ne tardent pas à les altérer.

D'après cela, on conçoit pourquoi les huiles naturelles entraînent avec elles une proportion notable des principes actifs contenus dans les parties végétales qui servent à leur extraction. Il y a cependant quelques exceptions remarquables : les semences de belladone et de nicotiane, qui sont très vénéneuses, donnent

cependant des huiles comestibles; il en est de même des amandes amères, à la condition toutefois d'opérer en dehors de la présence de l'eau.

Le chloroforme se mêle en toute proportion à l'alcool et à l'éther, aux huiles fixes et volatiles.

Il dissout facilement le phosphore, l'iode, le soufre, les corps gras, les résines, les cires, beaucoup d'alcaloïdes, et généralement les matières riches en carbone; en un mot, la plupart des substances qui sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, et même beaucoup d'autres qui ne sont que peu ou point solubles dans ces deux véhicules.

Le sulfure de carbone possède la propriété de dissoudre l'iode, le soufre, le phosphore, l'alcool et l'éther, les corps gras, les huiles essentielles, le caoutchouc.

Il est avantageusement employé pour doser les corps gras contenus dans les matières organiques. Convenablement purifié, il a été appliqué par Millon à l'extraction du parfum de certaines fleurs, comme le jasmin, l'œillet, l'héliotrope. M. Lefort a reconnu qu'il dissout avec facilité, et sans aucune altération, les principes odorants, les matières colorantes et une partie des sels d'alcaloïdes contenus dans les plantes herbacées, ce qui permet d'obtenir des extraits sulfocarboniques propres à la préparation des huiles médicinales.

Les carbures benzéniques dissolvent les graisses, les huiles, les essences, le camphre, la cire, le caoutchouc, la gutta-percha, la quinine, la cantharidine, etc. Le pétrole, qui est un mélange de carbures forméniques, jouit de propriétés dissolvantes analogues à celles des carbures aromatiques; l'huile lourde, par exemple, qui renferme les carbures les moins volatils, a été proposée pour analyser les quinquinas et même pour préparer industriellement le sulfate de quinine.

On a remarqué qu'il existe ordinairement entre la nature du corps dissous et celle de son dissolvant une certaine corrélation.

Le mercure, par exemple, qui est un métal, dissout presque tous les métaux.

L'eau, substance minérale, est le liquide qui dissout le plus grand nombre de substances inorganiques.

L'alcool s'empare surtout des matières organiques, alors que ces dernières ne sont que peu ou point solubles dans l'eau.

Les huiles fixes dissolvent avec facilité les corps gras, qui ont une composition analogue.

Cependant l'adage des alchimistes, *le semblable dissout son semblable*, ne peut être érigé en règle absolue, car il rencontre de nombreuses exceptions. La soude et la baryte sont solubles dans l'eau; or, tandis que le sulfate du premier de ces corps est soluble, celui du second est insoluble. La magnésie est insoluble, tandis que son sulfate se dissout dans moins de quatre parties d'eau, etc.

Néanmoins, d'une manière générale, on peut dire que les phénomènes de dissolution s'observent de préférence entre les corps de nature très analogue, alors que les combinaisons ont lieu entre substances de propriétés opposées.

En général :

1° Les corps très oxygénés sont solubles dans l'eau. Les premiers termes de la série grasse, les acides formique et acétique, se mêlent à ce liquide en toute proportion; à mesure que l'équivalent augmente, la solubilité diminue, de telle sorte que les termes les plus élevés et par suite les moins oxygénés, les acides gras proprement dits, sont insolubles dans l'eau.

2° Les corps peu oxygénés, riches en carbone et en hydrogène, sont de préférence solubles dans l'alcool et dans l'éther. Par exemple, les carbures d'hydrogène, peu ou point solubles dans l'eau, ont pour dissolvants l'alcool et l'éther.

Tout ce qui précède s'applique aux substances pures, aux principes immédiats. Lorsqu'il s'agit de substances végétales ou animales, dont la composition est toujours plus ou moins compliquée, il est difficile de préciser l'action probable de tel ou tel dissolvant, parce que les principes immédiats sont le plus souvent engagés dans des combinaisons particulières. La cantharidine est insoluble dans l'eau, et cependant une décoction de cantharides, faite avec de l'eau distillée, est vésicante. Inversement, tel principe soluble à l'état de liberté ne le sera pas à l'état de combinaison naturelle.

Enfin, certains principes actifs ne préexistent pas et ne prennent naissance que sous l'influence de l'eau : tel est le cas de l'aldéhyde benzoïque dans les amandes amères, des essences de moutarde,

de cochléaria, de raifort, etc. Le véhicule exerce donc ici une action spéciale, en dehors de ses propriétés dissolvantes.

Détermination de la solubilité.

La saturation, dans une dissolution de température invariable, est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le corps à dissoudre, ne peut plus ni en prendre ni en abandonner aucune portion. Le rapport qui existe alors entre le corps dissous et le dissolvant détermine le degré de solubilité de ce corps pour la température en question.

On peut obtenir une dissolution saturée de deux manières différentes :

1° On fait chauffer de l'eau avec le corps et on laisse refroidir lentement le mélange jusqu'à ce que la température à laquelle on veut faire la détermination soit obtenue ;

2° On met dans l'eau froide un grand excès du corps et on élève graduellement la température.

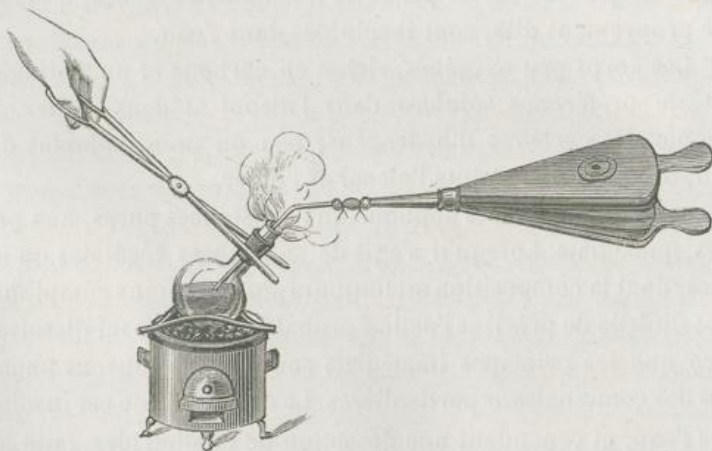


FIG. 32.

Ballon dessiccateur.

Dans chaque cas il faut maintenir la température finale pendant une heure au moins. Si l'on se met en garde contre toute

sursaturation, les deux procédés, d'après Gay-Lussac, donnent exactement le même résultat.

On verse alors une partie du produit dans un petit ballon taré; une nouvelle pesée fait connaître le poids de la dissolution sur laquelle on opère; cette dernière est ensuite évaporée en ayant soin d'incliner à 45° le col du ballon (fig. 32), afin d'éviter toute perte par projection. On évapore à siccité et on chasse les dernières traces d'humidité à l'aide d'un tube en verre adapté à la tubulure d'un soufflet. Il ne reste plus qu'à peser de nouveau pour avoir le poids de la matière dissoute.

Soient :

P le poids de la solution introduite dans le ballon;

p le poids du résidu.

P-p sera le poids du véhicule.

Puisque P-p contient p de matières en solution, 100 gr. contiendront

$$\frac{100 \times p}{P-p}.$$

La méthode laisse quelque incertitude lorsque la température à laquelle la dessiccation doit être faite est imparfaitement connue, et aussi lorsque la substance est très soluble ou extrêmement peu soluble. Aussi a-t-on recours, dans certains cas, à des méthodes particulières qui donnent des résultats parfaitement précis.

C'est ce qui a lieu quand l'un des éléments de la substance peut être engagé dans une combinaison insoluble. S'agit-il de déterminer la solubilité du sulfate de potasse dans l'eau, on précipite la solution saturée par un sel de baryte en excès; le précipité, lavé, puis calciné, donnera très exactement, par une simple proportion, la quantité de sel potassique tenue en dissolution.

Le sel alembroth soluble est un chlorure double de mercure et d'ammonium extrêmement soluble dans l'eau. On obtiendra avec précision la quantité de ce sel en solution saturée par l'emploi de l'acide sulfhydrique; le précipité de sulfure fera connaître le poids du mercure et, par suite, celui du sel.

Lorsqu'il s'agit d'une substance acide ou alcaline, le problème devient très facile, parce qu'il se réduit à un simple dosage alcalimétrique ou acidimétrique, dosage qui peut être effectué avec

une grande précision. Prenons pour exemple la détermination de la solubilité de l'acide succinique dans l'eau.

On se sert d'eau de baryte, d'une solution titrée d'acide sulfurique, de teinture de tournesol, enfin d'une pipette à robinet de 40 à 50 centimètres cubes divisés en dixièmes de centimètres cubes, portant par conséquent de 400 à 500 divisions.

10 cent. cubes d'acide titré contenant, par exemple, 0,494 ($S^2H^2O^6$), exigeant pour la saturation 493,5 div. d'eau de baryte, 98 ($S^2H^2O^6$) exigeront :

$$\frac{493,5 \times 98}{0,494} = 97\,900,8 \text{ divisions.}$$

Ainsi 97 900, 8 div. de baryte saturent une molécule d'acide sulfurique (98), et par suite une molécule d'acide succinique (118), lequel est également un acide bibasique.

D'autre part l'expérience donne :

Solution saturée d'acide succinique à 8°,5.....	10 ^{gr} ,707
— exigée pour la saturation.....	363 div. de baryte.

D'où l'on déduit :

1° Pour la quantité d'acide succinique en dissolution :

$$\frac{118 \times 363}{97900,8} = 0,4375.$$

2° Pour l'eau :

$$10,807 - 0,4375 = 10,3695.$$

100 parties d'eau à 8°,5 renferment par conséquent 4^{gr},219 d'acide succinique.

En répétant la même opération sur des solutions saturées à diverses températures, on obtient le tableau suivant :

A 0°.....	2,88
8°,5.....	4,22
14°,5.....	5,14
27°.....	8,44
35°,5.....	12,29
40°,5.....	25,37
48°.....	20,28.

Au-dessus de 50°, la détermination de la solubilité par la mé-

thode acidimétrique ne se fait plus facilement. Par le procédé ordinaire, qui est moins exact, procédé qui consiste à évaporer l'eau et à peser le résidu sec, on obtient les valeurs suivantes :

A 80°.....	60,775
à l'ébullition.....	120,36.

A partir de 50°, la solubilité croît donc très rapidement avec la température, de telle sorte qu'à l'ébullition l'acide succinique exige moins de son propre poids d'eau pour se dissoudre.

Si, à l'exemple de Gay-Lussac, on inscrit sur la ligne des abscisses les températures obtenues précédemment, et si l'on prend pour ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux quantités dissoutes, on constate que la solubilité de l'acide succinique dans l'eau est représentée par une courbe régulièrement ascendante dont la convexité est dirigée vers la ligne des abscisses (fig. 33).

Lorsque l'on compare entre elles les solubilités des corps définis, on trouve qu'elles sont représentées tantôt par des lignes droites, tantôt par des courbes régulières présentant des points singuliers.

La solubilité des sulfates de potasse et de zinc, des chlorures de potassium et de baryum, croît proportionnellement à la température et est représentée par des lignes droites; celle des azotates croît plus rapidement que la température, tandis que celle du chlorure de sodium en est presque indépendante, de telle sorte que sa ligne de solubilité est très peu inclinée sur l'axe des abscisses. La proportion de sulfate de soude qui se dissout dans 100 parties d'eau augmente rapidement jusqu'à 33°, puis diminue progressivement à mesure que l'on chauffe davantage, de manière à présenter un point singulier à cette température de 33°, etc.

J'ai démontré que les courbes de solubilité des acides salicylique et benzoïque peuvent s'exprimer, en fonction de la température, à l'aide de formules qui représentent des paraboles jusqu'au voisinage de 35°, point de croisement de deux courbes.

C'est ainsi que pour l'acide salicylique les résultats expérimentaux sont compris dans la formule :

$$x = 0,002 (y^2 + 10y + 750);$$

et pour l'acide benzoïque :

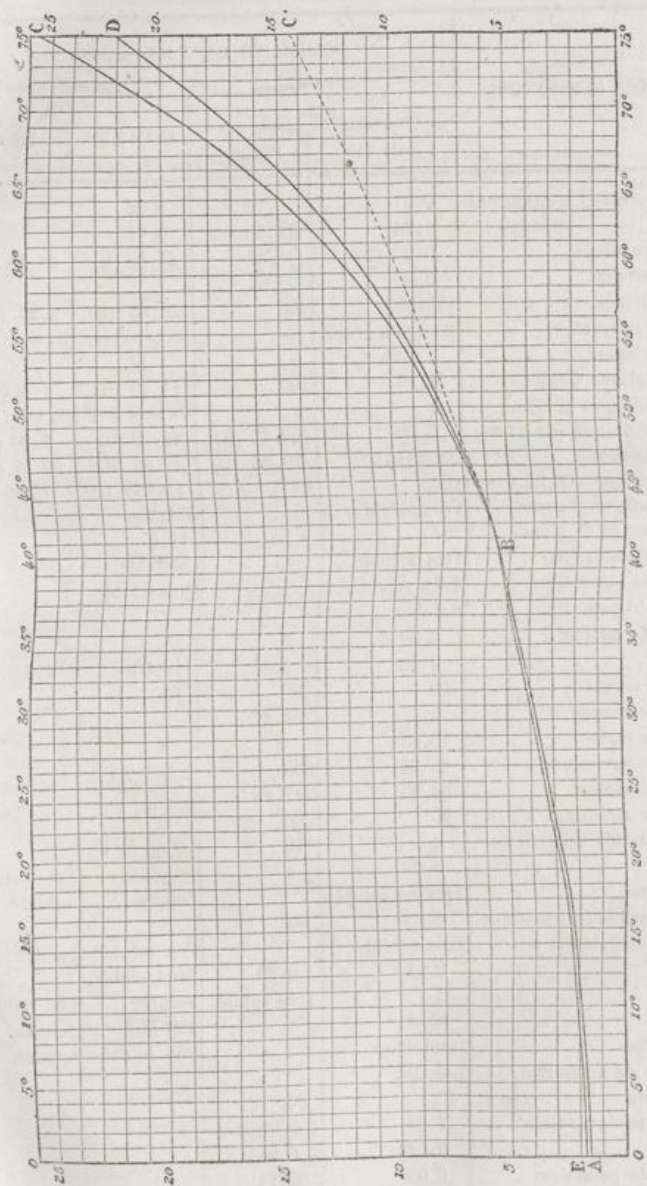
$$x = 0,002 (y^2 + 10y + 850)^4.$$

Au-dessus de 35° les courbes changent de nature, de telle sorte que la solubilité augmente dans une plus forte proportion que ne l'indiquent les formules précédentes. Elles répondent alors à des courbes paraboliques qui conduisent à des formules du 3^e degré.

La solubilité d'un grand nombre de corps est encore imparfaitement connue. Il y aurait lieu, pour les besoins de la pharmacie, de reprendre cette question dans un travail d'ensemble. Henry et Guibourt, Deschamps d'Avallon, Dorvaux, etc., ont donné dans leurs ouvrages des tables de solubilité plus ou moins étendues. Je reproduis ci-contre un tableau contenant les solubilités d'un certain nombre de substances employées en médecine.

1. x , quantité dissoute en grammes; y , température en degrés centigrades.

COURBES DE SOLUBILITÉ DES ACIDES SALICYLIQUE ET BENZOÏQUE



ABC. Courbe salicylique. AB, Parabole. BC, Suite de la parabole.
EBD. Courbe de solubilité de l'acide Benzoïque.

Fig. 33.

TABLE DE SOLUBILITÉ

NOMS DES SUBSTANCES.	SOLUBILITÉ DANS 100 PARTIES			
	EAU		Alcool à 90°.	Ether.
	Froide (15°).	A l'ébullition.		
Acide arsénieux transparent.	0.97	10.72	0.72	
— — Opaque	1.25	12.95	0.71	
— benzoïque.	0.25 (B)	8.33	41.62 (B)	31.35 (B)
— borique.	3.90	33.67		
— citrique.	133.33	200	52.85 (B)	2.26 (B)
— cyanhydrique	En toute prop.	»	En toute prop.	En toute prop.
— lactique.	Id.	»	Id.	Id.
— oxalique (C ² H ² O ⁸)	11.49	100	14.70 (B)	1.266 (B)
— phénique (Phénol).	1	»	En toute prop.	En toute prop.
— succinique (C ⁸ H ⁶ O ⁸).	5.30	120.36 (B)	12.59 (B)	1.26 (B)
— salicylique.	0.242 (B)	79.25 (B)	42.09 (B)	50.47 (B)
— tartrique (C ⁸ H ⁶ O ¹²).	150	200	41.135 (B)	0.400 (B)
— tannique (Tannin)	Très soluble.	»	Soluble.	Peu soluble.
Acétate neutre de plomb	59	»	12.5	
— basique (tri).	Très soluble.		Insoluble.	
— de morphine	Très soluble.		Très soluble.	
Arsénite de potassium	Soluble.			
— de sodium.	0.50	2	75	
Atropine	0.20	3.33	12.50	1.67
Azotate d'argent	100	200	10	
— de baryum	5	35.21		
— de plomb.	13.33	»		
— de potassium	25.32	335		
— de sodium	54.95	217.39		
— de strontium	20	200		
Baryte hydratée cristallisée	4	10	0.50 (b ⁺)	
Brome	3.23	»	Soluble	Très soluble
Bromoforme.	Très peu soluble		Soluble.	Soluble.
Borate de sodium prismatique.	8.33	50		
Bromure de potassium	Très soluble.		Peu soluble.	Insoluble.
Brucine	0.12	0.20	Très soluble.	
Caféine	2	Très soluble	Soluble.	Peu soluble.
Camphre	0.10		120 (80°)	Soluble.
Cantharidine.	Insoluble.	»	Peu soluble.	Soluble.
Carbonate de potassium.	108.69	»		
Bicarbonate — cristal.	25	80		
Bicarbonate de sodium.	7.69	Décomposé		
Chaux.	0.128	0.057		
Chlorate de potassium	6.03	60.24		
— de sodium	33.30			

(B) Déterminations faites par l'auteur, à 15°.

TABLE DE SOLUBILITÉ

NOMS DES SUBSTANCES.	SOLUBILITÉ DANS 100 PARTIES			
	EAU		Alcool à 90°.	Ether.
	Froide (15°).	A l'ébullition.		
Chloroforme	1		En toute prop.	En toute prop.
Chlorure ferrique	Très soluble.		Très soluble	Très soluble.
— mercurique	6.57 (10°)	53.96	27.70	24.39
— de potassium	33.30	59.52		
— de sodium	35.84	40.48		
— de zinc	En toute prop.	»	Très soluble.	
Chlorhydrate d'ammoniaque	36.76	100	5	
— de morphine	5.60	100	Soluble.	
Bichromate de potassium	10			
Cinchonine	Extrém. peu sol.	0.04	0.71 (85°)	0.26
Citrate de magnésium cristal.				
Codéine	1.26	58.8	Soluble.	Soluble.
Conicine	1	Peu soluble.	En toute prop	16.66
Cyanure de mercure	5.47	37	1	
— de potassium	Très soluble.		1	
— jaune de potassium	29.22	100	Insoluble.	
— rouge	2.63	122	Très peu sol.	Traces.
Digitaline	Extrém. peu sol.		Soluble.	En toute prop.
Essence d'amandes amères	3.33		En toute prop.	Très soluble.
Iode	0.02		Très soluble.	Très soluble.
Iodoforme	Insoluble.		Très soluble.	
Iodure de potassium	140	222	18	
Lactate de zinc	1.66	16.6		
Morphine cristallisée	0.001	0.20	2.5	Traces.
Oxalate (bi-) de potassium	2.5	18	Insoluble.	
Permanganate de potassium	6.6			
Phosphate de sodium	25	50		
Phosphore	Insoluble,		Insoluble.	0.7
Quinine	0.0494	0.1314	46.86 (abs)	4.23
Salicine	5.6 (19°)	Très soluble.	Soluble.	Insoluble.
Strychnine	0.015 (10°)	0.04	Soluble.	Traces.
Sucre de cannes	66.5 (12°5)	71 (45°).	0.9 (14°).	Insoluble.
Sulfate d'alum. et pot. (Alum).	5.45	133.33		
— de chaux	0.22	0.22		
— de cuivre cristallisé	25	50		
— de fer cristallisé	50	133.33		
— de magnésie	32.76	72		
— de potassium	10.57	26.32		
— de sodium	48.13	214.28		
— de zinc	40			
— quinine ord ^{re}	0.15	3.25		
— — (bisulfate).	9.10	»		

TABLE DE SOLUBILITÉ

NOMS DES SUBSTANCES.	SOLUBILITÉ DANS 100 PARTIES			
	EAU		Alcool à 90°.	Ether.
	Froide (15°).	A. l'ébullition.		
Sulfite de sodium	25	60		
Sulfures potassiques	Très solubles.			
Sulfures sodiques	Très solubles.			
Tannate de quinine	Peu soluble.		Très soluble.	
Tartrate d'antimoine et potas	7.14	53.19		
— neutre de potassium	25	En toute prop.		
— acide de potassium	0.40	6.66		
— borico-potassique .	133.33	400		
— de potasse et de soude	40	"		
Urée	400	"	20	Très peu sol.
Valérianate d'ammoniaque .	Très soluble.		Très soluble.	
— quinine	0.9	2.4	Très soluble.	Très peu sol.
Vératrine		0.01	25	16.6

CHAPITRE VI

MÉTHODES GÉNÉRALES DE DISSOLUTION.

SOLUTION SIMPLE : COEFFICIENT DE PARTAGE. — MACÉRATION. — INFUSION.
DIGESTION. — DÉCOCTION. — LIXIVIATION.

Solution simple : Coefficient de partage.

Il y a solution simple toutes les fois qu'un corps peut se dissoudre dans un liquide sans aucun résidu. Tel est le cas de l'acide chlorhydrique dans l'eau, de l'iode dans l'alcool, du camphre et du brome dans l'éther.

Le corps est-il solide, on le divise le plus possible, on le triture dans un mortier avec une partie du dissolvant ou on agite le tout dans un flacon. On conseille également de le placer sur un diaphragme percé, disposé à la surface du dissolvant : les couches supérieures, en se saturant, deviennent plus denses, s'abaissent et sont remplacées par de nouvelles couches non saturées. Il s'établit ainsi un double courant qui est plus favorable à la solution qu'une simple agitation.

Il n'est pas indifférent d'opérer à froid ou à chaud, suivant la nature du dissolvant, et surtout celle du corps qu'il s'agit de dissoudre, ce dernier pouvant être gazeux, liquide ou solide.

1° *Gaz*. — En général, un gaz est d'autant plus soluble dans un liquide que la température est plus basse.

L'eau dissout 1000 fois son volume d'ammoniaque à 0° et seulement 750 fois son volume de ce gaz à la température de 15° ; elle absorbe 500 volumes d'acide chlorhydrique à 0° et 460 volumes à la température de 20° ; etc.

Ces solutions s'obtiennent à l'aide d'une série de flacons qui

constituent dans les laboratoires l'appareil de Woolf (fig. 34).

Le gaz se dégage, soit dans une cornue ou dans un ballon muni d'un tube de sûreté, soit même simplement dans un flacon lorsque la réaction a lieu à froid; le 1^{er} flacon, qui ne renferme qu'une petite quantité d'eau, sert de flacon laveur; les suivants, qui contiennent de l'eau distillée, ne doivent pas être complètement rem-

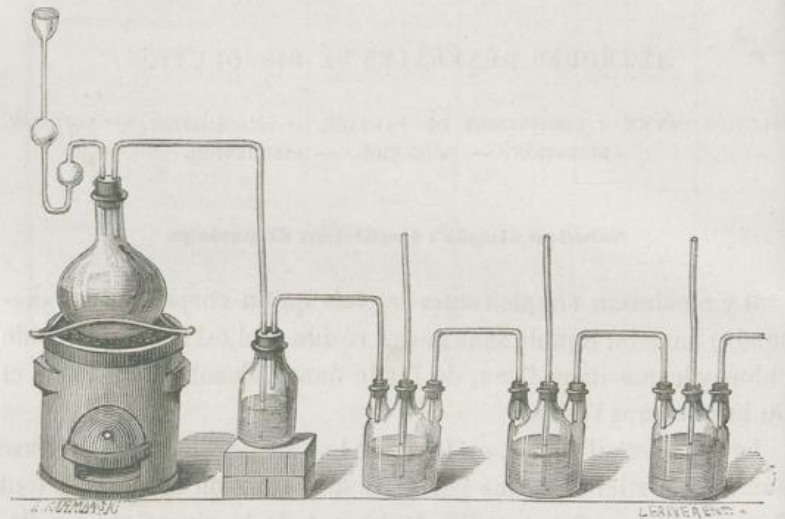


FIG. 34.
Appareil de Woolf.

plis, surtout lorsque la solution augmente notablement le volume primitif. Le mélange devient-il plus dense, comme c'est le cas de l'acide chlorhydrique, le tube adducteur arrivera seulement à la surface de l'eau; on l'enfonce au contraire jusqu'au fond du flacon lorsque la densité diminue, comme dans la préparation de l'ammoniaque. Ces précautions sont nécessaires pour obtenir des solutions saturées. Il est évident aussi que si la solution dégage de la chaleur, il est nécessaire, pour avoir des solutions très concentrées, de refroidir les flacons au moyen d'un bain d'eau froide. En effet, tandis que certains gaz se dissolvent simplement dans l'eau sans contracter avec ce liquide aucune combinaison, beaucoup d'autres, l'acide chlorhydrique par exemple, donnent naissance à des hydrates, et cette circonstance peut amener une certaine per-

turbation dans la solubilité. Le chlore nous fournit un curieux exemple de cette influence.

D'après Gay-Lussac, un volume d'eau dissout les quantités suivantes de chlore :

A 0°.....	1 vol. 44
8°.....	3 vol. 07
17°.....	2 vol. 42
70°.....	1 vol. 02

La solubilité augmente donc jusqu'à 8°, point où elle atteint sa valeur maximum, pour décroître ensuite graduellement avec la température, conformément à la loi formulée plus haut. Cette anomalie apparente est due à ce que le chlore se combine avec l'eau pour former un hydrate qui répond à la formule $\text{Cl}^{\text{H}}\text{HO}$, lequel n'est stable qu'à basse température : au-dessous de 8°, l'eau contient en solution un hydrate de chlore, tandis qu'au-dessus de cette température elle renferme du chlore en dissolution dans l'eau.

Tout ce qui précède s'applique aux dissolutions obtenues à la pression ordinaire. Sous pression la solubilité d'un gaz augmente. C'est ainsi que dans la préparation de l'eau de Seltz un même volume d'eau dissout sensiblement le même volume de gaz acide carbonique, quelle que soit la densité du gaz ; mais comme cette dernière croît proportionnellement à la pression, il en résulte que les poids de gaz dissous croissent également dans le même rapport. On s'explique dès lors pourquoi certaines eaux minérales gazeuses pétillent au sortir de la source.

2° *Liquides*. — Lorsque l'on mêle deux liquides, l'opération se fait le plus souvent sans aucune précaution. Il faut cependant en excepter le cas où le mélange est susceptible de dégager beaucoup de chaleur. Pour obtenir de l'acide sulfurique dilué, on versera lentement l'acide dans l'eau, et non l'eau dans l'acide, afin d'éviter toute projection par suite d'une brusque élévation de température. S'il s'agit d'un liquide volatil et dangereux, comme le brome, on aura soin de le manier sous une couche d'eau ou d'un autre liquide convenablement approprié, capable de s'opposer à la diffusion des vapeurs délétères.

3° *Solides*. — Contrairement à ce qui a lieu pour les gaz, un solide est ordinairement d'autant plus soluble dans un liquide que la température est plus élevée.

L'alun est vingt fois plus soluble à 100° qu'à 0°. Tandis que l'acide salicylique exige 666 p. d'eau pour se dissoudre à la température de la glace fondante, la même quantité se dissout dans 12,6 p. d'eau bouillante.

La solubilité d'un grand nombre de corps solides augmente à peu près proportionnellement à la température, de telle sorte que leur courbe de solubilité diffère à peine de la ligne droite. Exemples : l'azotate de potassium, le chlorure de sodium, le chlorure de baryum, les sulfates de magnésie et de zinc, etc. Le plus souvent la solubilité croît plus rapidement et la courbe tourne sa convexité vers la ligne des abscisses. Cette courbe est même tellement régulière qu'on peut parfois l'exprimer par une formule, comme on l'a vu précédemment pour les acides salicylique et benzoïque.

C'est évidemment à quelques modifications éprouvées par les molécules sous l'influence de la chaleur qu'il faut rapporter les anomalies que l'on observe dans la solubilité des corps solides. Si la solubilité du sulfate de soude augmente rapidement jusqu'à 33°, puis diminue graduellement jusqu'à 100°, par exemple, c'est qu'au-dessus de 33° ce sel ne peut plus subsister au sein du liquide à l'état d'hydrate. La chaux est moins soluble à chaud qu'à froid, et, chose remarquable, il en est de même de la plupart des sels que forme cette base alcalino-terreuse : une solution de citrate ou de butyrate de chaux, saturée à froid, se trouble à chaud et redevient limpide par le refroidissement.

Sauf ces exceptions, qui sont du reste peu nombreuses, faut-il toujours recourir à l'action de la chaleur pour dissoudre rapidement un corps solide? Oui, si la chaleur est sans action nuisible non seulement sur le corps solide, mais encore sur le dissolvant. Or, tel n'est pas toujours le cas en pharmacie.

Quand le véhicule est l'eau, il n'y a ordinairement aucun inconvénient à élever la température et même à opérer à l'ébullition, si le solide est inaltérable à 100°.

L'alcool et l'éther, il est vrai, ne s'altèrent pas à leur point d'ébullition; mais si l'on opère sur de notables quantités, il y a avan-

tage à éviter les déperditions et à se servir d'appareils condenseurs.

Le vin et la bière, qui sont altérables par la chaleur, ne doivent pas être chauffés; avec les huiles et la glycérine, il est prudent de ne pas dépasser la température de 100°.

Coefficient de partage. — Il est quelquefois utile en pharmacie d'extraire, au moyen d'un liquide, un corps dissous dans un autre liquide. Ce moyen s'applique, par exemple, au procédé de Stas, dans lequel on enlève par l'éther un alcaloïde, mis en liberté par la potasse, au sein d'une liqueur aqueuse.

L'expérience démontre que, même lorsqu'un corps est très soluble dans un véhicule, celui-ci en abandonne par agitation une partie à un autre liquide non miscible, bien que la solubilité dans ce dernier soit moins considérable; toutefois, c'est le dissolvant le plus actif à l'état libre qui en renferme le plus après le partage.

Le corps soluble, qu'il soit solide, liquide ou gazeux, pourvu qu'il n'y ait pas réaction chimique, se partage entre les deux dissolvants suivant une loi très simple que l'on peut formuler de la manière suivante :

Les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant.

Ce rapport, qui est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, mais qui dépend, dans une certaine mesure, de la concentration et de la température, prend le nom de coefficient de partage.

Pour concevoir comment ce coefficient est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, alors que ceux-ci forment deux couches distinctes, il suffit de remarquer que l'équilibre sera stable s'il existe à la surface de contact des deux liquides, puisque là seulement s'exercent les actions qui tendent à faire passer d'un côté ou de l'autre le corps dissous; à l'un de ces liquides on pourra donc ajouter un volume quelconque du même liquide, saturé au même degré, sans troubler l'équilibre.

Mais le coefficient de partage varie par degrés successifs et continus avec la concentration et la température. En général, à mesure que les solutions sont plus diluées, l'influence du dissolvant le plus actif s'accroît, et le coefficient semble tendre vers une cer-

taine limite, comme on peut le voir dans le système suivant, formé d'eau et d'éther tenant en dissolution de l'acide oxalique vers la température de 11° :

Poids d'acide oxalique contenu dans 10°
de la liqueur

Aqueuse.	Ethérée.	Coefficient de partage.
0,473	0,052	9,1
0,436	0,046	9,5
0,304	0,031	9,8
0,203	0,0205	9,9

D'après MM. Berthelot et Jungfleisch, l'éther enlève à l'eau en plus forte proportion :

1° L'acide homologue le plus carburé, par exemple, l'acide succinique de préférence à l'acide acétique ;

2° L'acide monobasique de préférence à l'acide bibasique correspondant ou à un acide bibasique de composition très voisine ;

3° Les acides les moins oxygénés de préférence à ceux qui renferment autant de carbone et d'hydrogène, par exemple, l'acide succinique de préférence aux acides malique et tartrique.

II. Macération.

La macération consiste à laisser, à la température ordinaire, une substance en contact avec un liquide, de manière à dissoudre seulement les principes solubles à froid. Le produit se nomme *macératum* ou mieux *macéré*.

Il faut avoir recours à ce mode opératoire :

1° Quand les substances sont altérables par la chaleur ;

2° Lorsque le véhicule est altérable ou très volatil. C'est pour cette raison que la macération est mise en usage pour la préparation des teintures alcooliques, des vins, des vinaigres, des éthérolés ;

3° Quand on ne veut dissoudre que certains principes et en laisser d'autres qui ne peuvent entrer en dissolution que sous l'influence de la chaleur. Tel est le cas qui se présente pour quelques tisanes ; un simple macéré de guimauve est préférable à une décoction et même à une infusion, pour faire le sirop de guimauve. Dans la

préparation des pâtes de réglisse, le codex recommande avec raison de dissoudre le suc dans l'eau froide et de passer au blanchet, afin de séparer les substances étrangères et les parties peu solubles, plus ou moins altérées par la chaleur.

Pour épuiser facilement les poudres végétales des principes solubles qu'elles renferment, Cadet a proposé jadis une méthode qui peut être considérée comme une sorte de *macération fractionnée*, et qui permet d'effectuer l'épuisement avec une quantité moindre de liquide que la simple macération.

Supposons en effet que 1000 grammes d'eau soient nécessaires pour épuiser une poudre d'un seul coup : trois ou quatre macérations successives faites avec 7 à 800 grammes seulement conduiront au même résultat. Nous reviendrons tout à l'heure sur ce point à propos de la lixiviation, qui est, sous ce rapport, encore plus avantageuse ; aussi beaucoup de médicaments qui étaient autrefois préparés par la méthode de Cadet, les extraits de gentiane, de ratanhia, de réglisse, de saponaire, etc., sont obtenus maintenant par l'emploi combiné de la macération et de la lixiviation.

Comme on le voit, la macération préalable devient parfois une opération préliminaire qui facilite l'action dissolvante des véhicules : elle permet au liquide de pénétrer peu à peu tous les tissus, elle rend aux cellules végétales leur souplesse et ramollit les substances desséchées ; il faut éviter toutefois que la décomposition se manifeste dans la masse, inconvénient qui peut se produire pendant les chaleurs de l'été.

Enfin, chacun sait que la macération est aussi appliquée à la conservation de certaines substances alimentaires et médicamenteuses : on fait des macérations dans le vinaigre, dans la saumure, dans l'huile d'olives, etc.

III. Infusion.

L'infusion, comme son nom l'indique (*infusus, infundere*, verser dans), consiste à verser un liquide bouillant sur une substance médicamenteuse, afin d'en extraire facilement les principes solubles.

Le produit, appelé à tort *infusion*, est un *infusum*, ou mieux un *infusé*.

C'est une opération très usitée qui s'applique aux substances à tissu délicat, comme les bourgeons, les feuilles et surtout les fleurs; celles-ci, soumises à l'influence d'une température brusque, cèdent aisément leurs matériaux solubles; mais comme l'action d'une chaleur élevée ne se fait sentir que momentanément, il n'y a pas lieu, en général, de redouter l'altération des principes immédiats; néanmoins, pour les plantes aromatiques il est bon de se servir d'un vase couvert. Ce dernier peut être en porcelaine, en faïence, en étain, etc. Les vases en verre sont rarement employés dans ce genre d'opérations, le changement de température déterminant souvent leur rupture.

L'infusion peut avoir une durée variable : un quart d'heure, une demi-heure, une heure; parfois même on laisse complètement refroidir le mélange avant de le soumettre à l'expression ou à la filtration. Veut-on faire une infusion prolongée, on chauffera graduellement l'eau et la substance jusqu'à l'ébullition et on laissera revenir lentement le tout à la température ordinaire.

La plupart des infusions s'exécutent au moyen de l'eau, liquide dont la valeur vénale est nulle. L'alcool, l'éther, sont plus rarement employés, à cause de la déperdition qui en résulte; les huiles, qu'on ne chauffe guère qu'à 100°, ne peuvent servir à faire des infusions.

On peut rapprocher de l'infusion une opération désignée par les anciens auteurs sous le nom d'*immersion*. En effet, on verse de l'eau bouillante sur quelques substances pour en modifier certaines parties sensibles à l'action de la chaleur; par ce moyen, on facilite la séparation des enveloppes qui entourent les semences émulsives, on enlève au lichen d'Islande son principe amer, on coagule en tout ou en partie les matières albuminoïdes de l'œuf, etc. Toutefois, l'immersion diffère de l'infusion et de la décoction en ce que le corps utile, au lieu de passer dans le véhicule, reste dans le corps plongé.

L'infusion est un excellent moyen de dissolution qui s'applique à la plupart des matières végétales et animales, même à celles qui sont très compactes, comme les racines, à la condition de les sou-

mettre à une division préalable. Aussi est-elle communément employée à la confection d'une foule de médicaments : la plupart des tisanes, par exemple, se préparent par infusion. Ce mode opératoire ne faisant subir, en général, aucune altération aux principes solubles, on pourra y avoir recours pour tous les liquides qui peuvent supporter l'ébullition sans inconvénient.

IV. Digestion.

Cette opération tient le milieu entre la macération et l'infusion, le liquide étant toujours maintenu à une température inférieure à son point d'ébullition et supérieure à la température ambiante.

Elle s'exécute au bain-marie, à l'étuve, sur un feu doux, sur des cendres chaudes, dans la cucurbite d'un alambic, etc. L'exposition au soleil, *insolation* des anciens, constitue une sorte de digestion.

La digestion est assez rarement employée en pharmacie. Elle pourrait s'appliquer à la préparation de certaines tisanes, par exemple, à la tisane de salsepareille. On s'en sert pour obtenir plusieurs huiles médicinales par une *coction* qui ne change pas la nature du dissolvant.

Lorsque le véhicule a de la valeur et est très volatil, comme l'alcool, l'éther, le chloroforme, il convient de pratiquer l'opération dans un vase distillatoire. Soubeiran conseille l'emploi d'un

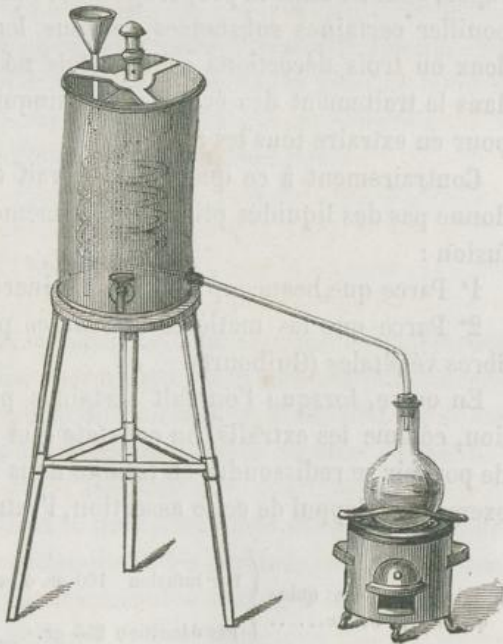


FIG. 35.

serpentin ordinaire qui permet aux vapeurs condensées de revenir facilement à leur point de départ (fig. 35).

Plusieurs appareils analogues sont encore usités dans les laboratoires, mais ils servent plutôt à des recherches de chimie analytique qu'à la préparation des médicaments.

V. Décoction.

La décoction consiste à soumettre les corps à l'action d'un liquide bouillant pendant un temps plus ou moins long. (*Decoctionem*, de *coquere*, cuire.)

Il faut au préalable diviser les substances compactes, couper les racines, au besoin les pulvériser grossièrement ou même les râper, comme dans la préparation de la tisane de gaïac. Pour dépouiller certaines substances de tous leurs principes solubles, deux ou trois décoctions sont parfois nécessaires, par exemple, dans le traitement des écorces de quinquina par l'eau acidulée pour en extraire tous les alcaloïdes.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la décoction ne donne pas des liquides plus actifs ou même plus chargés que l'infusion :

1° Parce que beaucoup de matières inertes sont dissoutes;

2° Parce que les matières colorantes peuvent se fixer sur les fibres végétales (Guibourt).

En outre, lorsque l'on fait certaines préparations par décoction, comme les extraits, on constate que le médicament est loin de pouvoir se redissoudre en totalité dans l'eau. Prenons comme exemple, à l'appui de cette assertion, l'extrait de quinquina gris :

1 kilogramme de quinquina gris donne.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Par infusion} \quad 160 \text{ gr. d'extrait} \\ \text{Par décoction} \quad 255 \text{ gr.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Partie soluble} \quad 145 \text{ gr.} \\ \text{—insoluble} \quad 15 \text{ gr.} \left(\frac{1}{10} \right). \end{array} \right.$
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Partie soluble} \quad 200 \text{ gr.} \\ \text{—insoluble} \quad 55 \text{ gr.} \left(\frac{1}{5} \right). \end{array} \right.$

Il y a donc deux fois plus de matières insolubles dans l'extrait par décoction que dans celui qui est obtenu par infusion; en outre, l'expérience démontre qu'un même poids des deux extraits renferme sensiblement la même quantité d'alcaloïdes. Voilà pour-

quoi le codex recommande de préparer l'extrait de quinquina gris par infusion, et non par décoction.

La décoction altère un grand nombre de principes organiques, détermine des modifications, des combinaisons nouvelles qui nuisent à l'action thérapeutique.

Néanmoins, il faut recourir à la décoction toutes les fois que le principe actif ne peut se dissoudre sans l'action de la chaleur, étant par lui-même suffisamment stable. On applique ce procédé aux médicaments tirés du gaiac, du jalap, qui doivent leur activité à des résines peu solubles; aux lichens, aux graines des céréales, et, en général, à toutes les matières dont on veut extraire les principes amylogènes ou gélatinifères.

On peut même, dans l'industrie, au moyen d'appareils spéciaux, d'autoclaves, de digesteurs, de machines de Papin, opérer sous pression, de manière à dépasser le point d'ébullition des liquides. Dans le procédé de d'Arcet pour extraire la gélatine des os l'eau est surchauffée à 106°. Dans ce cas, la gélatine ne préexiste pas et ne prend naissance que par la modification qu'éprouve l'oséine sous l'influence d'une chaleur élevée.

VI. Lixiviation.

D'une façon générale, on désigne sous le nom de *lixiviation* (*lixivium*, lessive), toute opération industrielle ou pharmaceutique dans laquelle on épuise une substance de ses matériaux solubles en faisant passer à travers un liquide capable de les dissoudre.

La lixiviation est utilisée depuis longtemps dans les arts. Elle s'applique au lessivage des cendres des végétaux, à l'épuisement des matériaux salpêtrés, au terrage des sucres, à la préparation du café à l'aide de la cafetière à la Dubelloy.

Elle est fondée sur ce phénomène physique, qu'un liquide qui s'est emparé des parties solubles d'une poudre au milieu de laquelle il est encore placé, abandonne cette poudre quand on fait agir sur lui, de haut en bas, une autre portion du même liquide ou d'un autre liquide. Mais ce qu'il importe surtout de remar-

quer ici, c'est que ce procédé présente sur les autres modes de dissolution, la macération, par exemple, des avantages qui lui sont propres.

Soit 1 mètre cube de matériaux salpêtrés, contenant 40 kilog. de nitre et capable d'être épuisé par 1 500 litres d'eau. Si l'on verse d'un seul coup sur la masse toute cette quantité, on recueillera, par exemple, 1 250 litres d'eau seulement, contenant par conséquent 33^{kg},333 de salpêtre, le reste du liquide étant retenu par la poudre :

$$\frac{40 \times 1250}{1500} = 33,333.$$

Ajoutons maintenant l'eau par portions successives, d'abord 500 litres : un premier écoulement donnera 250 litres d'eau contenant 20 kilog. de nitre; en ajoutant successivement 250 litres, de manière à compléter les 1 500 litres, nous aurons cinq lavages qui fourniront à l'évaporation 38^{kg},750 de salpêtre, quantité supérieure de 5^{kg},417 à celle qui a été obtenue par simple macération.

Pour réaliser économiquement ces lessivages, on se sert, dans l'industrie, d'une série de cuves rectangulaires disposées en gradins, munies de déversoirs et contenant chacune des caisses de dimensions moindres dans lesquelles on dispose les matériaux et dont le fond est fermé par une toile métallique. On fait arriver un courant d'eau pure dans la caisse supérieure, puis le liquide tombe par le déversoir dans la caisse située immédiatement au-dessous, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il arrive dans la caisse inférieure renfermant toujours des matériaux frais. Si l'on règle convenablement le courant d'eau et si l'on multiplie suffisamment les gradins, le liquide sortira très près de son point de saturation. Pour rendre l'opération continue, il suffira évidemment de rejeter en temps opportun les matériaux épuisés de la caisse supérieure, de faire remonter chaque caisse d'un gradin et de remplir la caisse inférieure de matériaux frais.

Les premières applications de cette méthode aux opérations pharmaceutiques datent des essais du comte Réal au moyen de son filtre-presse. Celui-ci se compose d'un cylindre d'étain A

(fig. 36), contenant la poudre dont on veut extraire les principes solubles; au-dessus de ce cylindre s'élève un long tube B, de 50 à 60 pieds, muni d'un robinet R; pour que la poudre ne se tasse pas trop sous une pression représentée par un volume d'eau ayant pour base la section du cylindre et pour hauteur la distance qui sépare la poudre du sommet du tube, on dispose dans le cylindre plusieurs diaphragmes C percés de trous. Comme un tube aussi élevé est incommode, Réal essaya de substituer la pression du mercure à celle de l'eau.

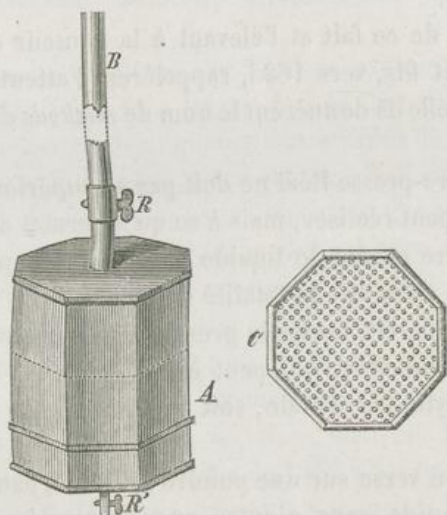


FIG. 36. — Filtre-pressé Réal.

Le filtre-pressé a été utilisé en France dès l'année 1816 par C. Cadet pour obtenir des extraits de plantes dont les principes actifs sont facilement altérables par la chaleur, comme la ciguë, la belladone, la jusquiame, l'aconit napel. Tout en faisant l'éloge de cet appareil, Cadet observe que son maniement est peu commode dans la pratique, qu'il se détériore facilement en raison de l'énorme pression qu'il supporte, et finalement préfère l'emploi de la méthode par macération fractionnée, à la condition toutefois de se servir d'une bonne presse pour recueillir les macérés. Par l'un ou l'autre de ces procédés, l'auteur obtint des extraits iden-

tiques, peu colorés, plus actifs que ceux qui se préparent par décoction. Il fait l'importante remarque qu'une poudre épuisée et imprégnée d'alcool, puis lessivée par l'eau, abandonne en premier lieu l'alcool qu'elle renferme. Ce dernier fait avait déjà été énoncé par Vauquelin, qui, en faisant passer alternativement à travers du sable de l'eau douce et de l'eau salée, constata le déplacement des liquides les uns par les autres. Plus tard, Robiquet et Boutron, dans leurs recherches de chimie analytique, remarquèrent qu'en faisant agir de l'éther sur des tourteaux d'amandes amères et de moutarde, ce véhicule chassait l'huile fixe qu'il contenait encore, sans s'y mêler.

S'emparant de ce fait et l'élevant à la hauteur d'un principe, Boullay père et fils, vers 1833, rappelèrent l'attention sur la lixiviation, à laquelle ils donnèrent le nom de *méthode de déplacement*. Ils admirent :

1° Que le filtre-pressé Réal ne doit pas sa supériorité à la haute pression qu'il peut réaliser, mais à ce qu'il permet d'extraire, jusqu'à la dernière goutte, le liquide qui mouille la poudre, et par conséquent de recueillir la totalité des produits ;

2° Que cet appareil, moins la pression, n'est autre chose que la cafetière à la Dubelloy, qui peut être remplacée en pharmacie soit par un cylindre d'étain, soit par un simple entonnoir en verre ;

3° Que si l'on verse sur une poudre saturée d'eau une nouvelle quantité de liquide, sans ajouter aucune pression particulière, la seconde liqueur chasse la première sans s'y mêler, de telle sorte que les liquides se déplacent mutuellement, quelle que soit leur densité relative.

Voici maintenant le résumé de leurs observations sur les extraits de quinquina.

Si l'on traite par macération une partie de quinquina gris, un kilogramme par exemple, par quatre parties d'eau, on recueillera trois parties seulement de liquide, même en se servant d'une bonne presse. On perd donc le quart du produit, le liquide que la poudre retient avec opiniâtreté étant saturé au même degré que celui qui s'écoule par expression. Par lixiviation, deux parties seront obtenues ; mais il suffira de verser de l'eau sur la poudre

pour déplacer les deux autres parties retenues dans la masse; on aura donc recueilli tout le liquide primitif, soit quatre parties. Si l'on opère l'épuisement par le procédé de Lagaraye, procédé qui consiste à faire une macération dans 40 parties d'eau, l'écorce fournira $\frac{1}{6}$ de son poids d'extrait; en employant le procédé du codex de 1818, c'est-à-dire en faisant deux macérations avec 10 litres d'eau en tout, on aura seulement $\frac{1}{8}$ d'extrait. Enfin l'expérience démontre que, par lixiviation et au moyen de six parties d'eau seulement, on obtient autant d'extrait que par le procédé de Lagaraye. Il y a donc avantage à employer ce dernier mode opératoire, puisqu'il faut beaucoup moins d'eau pour épuiser la poudre.

Ce résultat a été confirmé par d'autres expérimentateurs. La méthode par déplacement a été préconisée tout d'abord par Simonin, pour préparer des liqueurs concentrées de ratanhia et de salsepareille; par F. Boudet, pour extraire facilement l'huile de fougère mâle; par Buchner, pour l'obtention des résines, notamment de la résine de jalap. Dublanc s'en est servi pour préparer l'extrait d'écorce de racine de grenadier, et Soubeiran les teintures éthérées. Un seul exemple suffira pour démontrer, dans certains cas, sa supériorité sur tous les autres procédés.

L'extrait de ratanhia a été préparé primitivement par décoction; repris par l'eau froide, il laisse environ 40 p. 100 de matières insolubles; aussi le codex de 1818 a-t-il prescrit l'emploi de l'alcool à 22°; mais un tel extrait laisse encore 25 à 30 p. 100 de résidu. Soubeiran, de son côté, à la suite d'expériences comparatives, a donné la préférence à l'infusion, qui fournit un produit laissant seulement 10 p. 100 de résidu. Par lixiviation, on obtient non seulement des liqueurs concentrées, mais encore un extrait qui est entièrement soluble dans l'eau froide. C'est donc avec raison que le codex de 1866 fait préparer par lixiviation l'extrait de ratanhia, ainsi que ceux qui présentent des particularités analogues, comme les extraits de historte, de gentiane, de chiendent, de réglisse, de saponaire, de douce-amère, de monésia, etc.

En 1835, dans une excellente thèse, Guillermond confirma ces résultats, tout en faisant observer que la lixiviation s'applique mal

aux substances mucilagineuses, comme le séné, la bardane, la saponaire, la gentiane. Il démontra ensuite que, contrairement aux assertions de Boullay, les couches liquides se mélangent toujours plus ou moins entre elles. Il suffit, pour s'en convaincre, de dissoudre un extrait entièrement soluble dans une quantité d'eau suffisante pour imbiber une poudre complètement épuisée : l'expérience prouve qu'il faut recueillir, par déplacement, une quantité d'eau beaucoup plus considérable que celle qui mouille la poudre pour retrouver l'extrait primitivement employé. D'autre part, il est facile de démontrer que deux liquides miscibles ne se déplacent pas exactement l'un par l'autre. Que l'on imprègne, par exemple, avec de l'alcool à 80° une poudre épuisée et que l'on opère ensuite le déplacement par l'eau, on recueillera bien au début de l'alcool à 80°; mais bientôt le titre s'affaiblira graduellement et finira par tomber au-dessous de 40°, ce qui prouve qu'il y a eu mélange des couches dans une certaine proportion. Toutefois, ce mélange est parfois très faible dans certaines circonstances, comme avec l'éther et l'eau, sans doute en raison du peu de solubilité réciproque de ces deux liquides.

Enfin, contrairement à l'opinion de Boullay, toutes choses égales d'ailleurs, le mélange est d'autant moindre que la pression est plus élevée. Cela résulte des observations de A. Baudrimont sur l'extraction du suc contenu dans la pulpe de betterave.

Boullay et Guillermond ont constaté que la lixiviation directe est préférable à une macération préliminaire lorsque la poudre ne se gonfle pas sensiblement par l'eau; mais si le gonflement est considérable, il faut, d'après le conseil de Dausse, humecter la poudre avec la moitié de son poids d'eau et l'introduire dans l'appareil à déplacement, après 3 ou 4 heures de contact. Grâce à cette petite manipulation, chaque substance se dilate proportionnellement à la quantité de matières mucilagineuses qu'elle contient, les principes solubles sont ramollis, se dissolvent plus facilement, et la poudre est plus rapidement épuisée. Ce procédé est préférable à celui qui a été conseillé par Mouchon, procédé dans lequel on fait d'abord avec l'eau une pâte demi-liquide avant de procéder à la lixiviation, car on augmente toujours par là la quantité d'eau qui est strictement nécessaire pour l'épuisement.

Soubeiran a étudié avec soin l'influence du tassement et du degré de finesse des poudres sur la marche de l'opération, mais il a quelque peu exagéré la valeur de ces données. En se servant d'une poudre demi-fine et en utilisant au besoin l'artifice conseillé par Dausse, on peut dire que toutes les substances végétales sont susceptibles d'être traitées par lixiviation. Si cependant l'opération vient à être manquée, par une raison ou par une autre, on pourra toujours avoir recours à la méthode d'épuisement par macération fractionnée, comme l'indique Cadet.

La lixiviation constitue donc, en définitive, un procédé applicable à la préparation d'un grand nombre de médicaments, no-

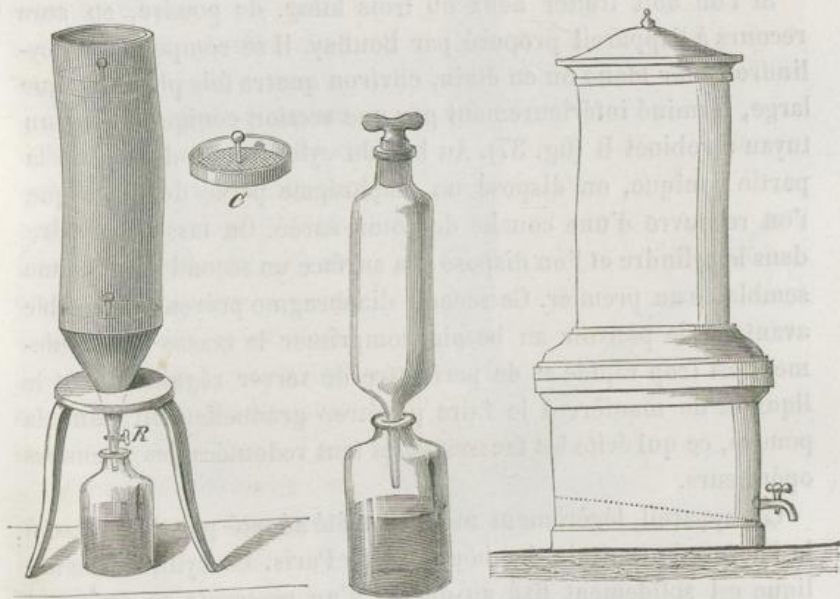


FIG. 37.

FIG. 38.

FIG. 39.

tamment des solutions concentrées, des teintures, etc. Buignet a proposé son emploi pour obtenir les vins médicinaux; elle présente ici encore des avantages incontestables sur la macération, mais le codex de 1866 ne l'a pas utilisée dans ce cas particulier. On reviendra plus tard sur cette question.

Il reste maintenant à examiner les appareils qu'il convient d'em-

ployer et les liquides qui sont le plus souvent mis en usage par les praticiens.

Boullay s'est servi d'un simple entonnoir en verre dans la douille duquel on place un peu de coton. La forme très évasée des entonnoirs est peu propre à une lixiviation rapide. Il est préférable de se servir d'une allonge en verre placée sur une carafe. Si l'on opère sur une petite quantité de poudre et si l'on a soin d'interposer entre l'allonge et la carafe une bande de papier, afin d'éviter toute pression intérieure, l'opération marchera, en général, avec une régularité parfaite. Il est bon de munir l'allonge d'un bouchon à l'émeri, surtout si l'on se sert d'un liquide très volatil (fig. 38).

Si l'on doit traiter deux ou trois kilog. de poudre, on aura recours à l'appareil proposé par Boullay. Il se compose d'un cylindre en fer blanc ou en étain, environ quatre fois plus long que large, terminé inférieurement par une section conique et par un tuyau à robinet R (fig. 37). Au bas du cylindre, au-dessus de la partie conique, on dispose un diaphragme percé de trous que l'on recouvre d'une couche de coton cardé. On tasse la poudre dans le cylindre et l'on dispose à la surface un second diaphragme semblable au premier. Ce second diaphragme présente le double avantage de pouvoir au besoin comprimer la masse si l'écoulement est trop rapide et de permettre de verser régulièrement le liquide, de manière à le faire pénétrer graduellement dans la poudre, ce qui évite les fausses voies tant redoutées des premiers opérateurs.

Cet appareil, légèrement modifié, a été adopté par Soubeiran à la Pharmacie centrale des hôpitaux de Paris. Le cylindre métallique est solidement fixé au-dessus d'un réservoir en étain qui reçoit les produits lixiviés et les laisse écouler au dehors au moyen d'un robinet placé à la partie la plus déclive (fig. 39).

Lixiviation aqueuse. — Après avoir mis un peu de coton cardé dans le col de l'entonnoir ou sur le disque inférieur de l'appareil de Boullay, on introduit la poudre par portions successives en frappant légèrement sur les parois extérieures du cylindre, de manière à obtenir un tassement uniforme; on égalise la surface et on la recouvre d'une feuille de papier ou mieux d'un petit

disque métallique percé de trous. On verse l'eau sur la poudre en couche continue; le liquide pénètre alors uniformément dans la masse, en chassant devant lui, de haut en bas, l'air atmosphérique. Si l'écoulement est trop rapide, on comprime la poudre à l'aide du diaphragme, et si ce moyen est insuffisant, on ferme partiellement le robinet inférieur. La poudre se gonfle-t-elle, on l'humecte avec la moitié de son poids d'eau, et, après quelques heures de contact, on introduit le mélange dans l'appareil. Il est bon, dans ce cas, de ne pas se servir d'une poudre trop fine. Ces préceptes s'appliquent aux racines de rhubarbe, de gentiane et de colombo, aux capsules de pavot, à la scille, au séné, aux pensées sauvages.

On se sert ordinairement d'eau froide, comme dans la préparation des extraits de gentiane, de ratanhia et de rhubarbe; mais rien n'empêche d'employer au besoin de l'eau chaude, et même de l'eau bouillante, pour obtenir un épuisement plus parfait.



FIG. 40.

Comme l'écoulement des liquides aqueux a toujours lieu plus difficilement que celui des solutions alcooliques ou éthérées, on a proposé l'emploi d'appareils à pression, comme ceux de Béral, de Zenneck, de Signoret; mais l'opération perd de sa simplicité, et il est à craindre, ainsi que Soubeiran l'a constaté plusieurs fois, que le liquide, traversant trop rapidement la poudre, ne dissolve qu'incomplètement les principes solubles.

Berjot a eu l'ingénieuse idée de remplacer la pression par une raréfaction de l'air dans le récipient, qui est muni latéralement

d'une petite pompe aspirante (fig. 40). Mais cet appareil n'est guère utilisé que dans quelques opérations analytiques, par exemple, pour la détermination exacte des corps gras contenus dans une poudre végétale.

Lixiviation alcoolique. — Tout ce qui précède s'applique aux lixiviations aqueuses. L'expérience démontre que la méthode est

plus facile avec l'alcool. On peut employer une poudre plus fine, tasser plus fortement la poudre, d'autant plus que, si l'opération se prolonge, il n'y a pas lieu de redouter les fermentations. Il y a parfois avantage à humecter la poudre avec la moitié de son poids d'alcool, ce qui est du reste sans inconvénient, car, d'après Soubeiran, la quantité de matières dissoutes ne diminue pas après une macération préalable.

Lorsque l'épuisement est terminé, la poudre retient une notable quantité d'alcool; on a proposé d'extraire ce dernier par une lixiviation à l'eau, mais il faut se rappeler que le mélange des deux liquides a toujours lieu dans une certaine proportion. On n'aura donc recours à cette manipulation que lorsqu'elle sera

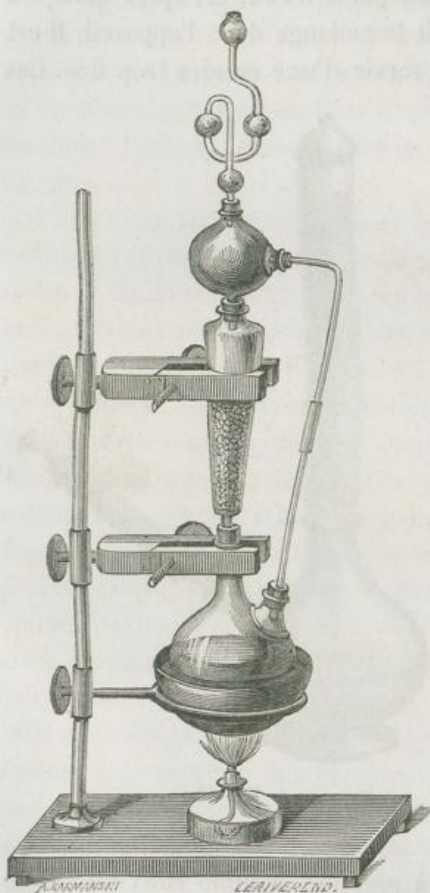


FIG. 41.

Digesteur de Payen.

sans influence sur la nature du médicament que l'on veut obtenir.

Les lixiviations alcooliques se font à froid, ce qui diminue les chances de déperdition. Il faut cependant en excepter la lixiviation

des fèves de Calabar, dont les principes solubles ne sont aisément enlevés qu'à condition de se servir d'alcool bouillant.

Lixiviation avec l'éther. — Ce véhicule donne à la lixiviation de bons résultats et se laisse de plus facilement déplacer par l'eau. En raison de sa grande volatilité, il est indispensable de se servir d'une allonge munie d'un bouchon à l'émeri, ou même d'un appareil dont la partie supérieure communique avec le récipient au moyen d'un tube latéral. Dans le digesteur de Payen on peut épuiser une poudre au moyen d'une petite quantité d'un liquide très volatil, comme l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone (fig. 41).

En chauffant le liquide qui s'est écoulé dans le ballon, il se volatilise; les vapeurs viennent se condenser au-dessus de la poudre, qui est de nouveau soumise à l'action du dissolvant, tandis que les matières dissoutes restent dans le récipient.

Enfin, on conçoit qu'une même poudre puisse être successivement soumise à l'action de plusieurs dissolvants. Veut-on priver la scille de tous les principes solubles qu'elle renferme, on l'épuisera d'abord par l'éther ou le sulfure de carbone purifié pour enlever les matières grasses; puis par l'alcool, qui fournit un liquide rouge, amer, vénéneux, renfermant le principe actif; un troisième et dernier traitement par l'eau donnera le sucre et les matières mucilagineuses.

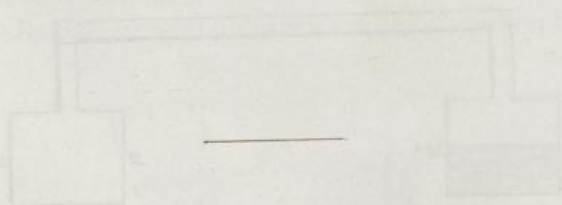


Fig. 41

l'ordonne de vapeur qui répond à la température de 10° : tant le liquide interieur pour passer du premier vers dans le second. Tout est le principe est le plus rapide de distillation. La distillation est une opération fort ancienne. Les premiers principes de ses détails s'écrivent de la vaporisation de l'eau par

CHAPITRE VII

DISTILLATION — SUBLIMATION.

PRINCIPES. — ALAMBIC. — DISTILLATION DES LIQUIDES MÉLANGÉS.
— DISTILLATION DANS LE VIDE. — LIQUIDES SURCHAUFFÉS.

Distillation.

Soient deux vases A et B reliés entre eux au moyen d'un tube de communication. Le premier contient de l'eau à la température ambiante, qui est, je suppose, de 20° ; le second est maintenu par un courant d'eau froide à une température constante de 10° , par exemple. Dans ces conditions il s'élève constamment de la surface du liquide des vapeurs ayant une force élastique qui répond à la température de 20° ; elles se répandent dans le compartiment B, où elles se condensent partiellement pour prendre une

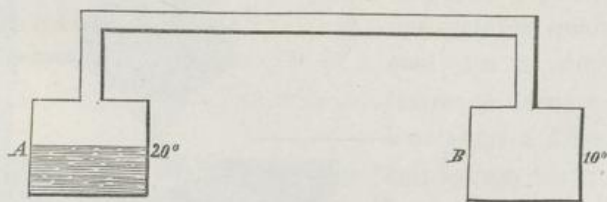


Fig. 42.

tension de vapeur qui répond à la température de 10° : tout le liquide finira donc par passer du premier vase dans le second. Tel est le principe sur lequel repose la distillation.

La distillation est une opération fort ancienne. Aristote, dans plusieurs de ses écrits, s'occupe de la vaporisation de l'eau par

la chaleur et de sa condensation par le froid : il observe que l'eau de mer est rendue potable dans ces conditions. Six cents ans après lui, son commentateur, Alexandre d'Aphrodisie, décrit l'opération.

Pline le Naturaliste recommande la distillation pour retirer de la résine du térébinthe l'essence qu'elle renferme. Géber, au VIII^e siècle, admet même deux espèces de distillation : l'une qui s'opère sous l'influence de la chaleur par l'ascension des vapeurs, ou *per descensum*; l'autre qui consiste à séparer par filtration les liquides des matières qu'ils tiennent en suspension. Le mot *distillation* avait donc autrefois une signification plus étendue que celle qu'on lui accorde actuellement.

La distillation a été surtout mise en honneur par les Arabes et les alchimistes; elle leur a permis de retirer des liquides, et même des solides, un grand nombre de principes nouveaux et de médicaments, comme l'esprit-de-vin, les essences, les alcoolats, etc. Enfin, au siècle dernier, les académiciens soumièrent une foule de corps à la distillation en vue de s'éclairer sur la nature de leurs principes constituants.

Actuellement, la distillation a pour objet :

- 1^o De séparer un liquide des matières fixes qu'il contient;
- 2^o De séparer deux ou plusieurs liquides mélangés.

En général, la distillation se fait à l'ébullition, qui n'est qu'un cas particulier de l'évaporation des liquides. En effet, il résulte des expériences modernes, notamment de celles de de Luc, de Dony et de Dufour, que l'ébullition n'est autre chose qu'une éva-

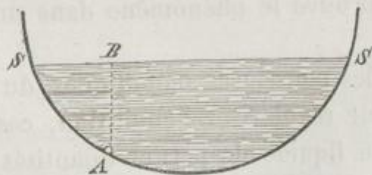


FIG. 43.

poration rapide qui s'opère sur des surfaces limitées par les bulles d'un fluide aériforme.

Considérons une bulle d'air A, placée contre la paroi d'un vase

contenant de l'eau portée lentement à 100°; elle va se saturer de vapeur d'eau; elle se détachera de la paroi pour s'élever à la surface lorsque sa force élastique sera suffisante pour vaincre la pression qu'elle supporte, cette dernière étant égale au poids de l'atmosphère augmenté du poids de la colonne liquide AB. Le même phénomène se reproduisant pour toutes les autres petites bulles aériformes que le liquide renferme, il en résultera un mouvement tumultueux occasionné par une multitude de bulles de vapeur qui naissent au fond du vase, grossissent et viennent crever à la surface : c'est le phénomène de l'ébullition.

D'après les expériences très précises de Gernez, chaque bulle de vapeur produite pendant l'ébullition entraîne avec elle une certaine quantité d'air, et une très petite quantité de gaz suffit pour entretenir l'ébullition.

Théoriquement, en l'absence de toute atmosphère gazeuse au sein du liquide, l'ébullition pourra être retardée indéfiniment, c'est-à-dire jusqu'à la température de vaporisation totale du liquide.

Dans les conditions ordinaires, les liquides sur lesquels nous opérons renferment toujours une petite quantité d'air, celui-ci étant retenu ou emprisonné à la surface des vases qui les contiennent; aussi l'ébullition se manifeste-elle le plus souvent sans difficulté. Cependant, à la longue, une ébullition prolongée peut devenir de plus en plus difficile; le liquide semble devenir visqueux, l'air dissous ou adhérent ayant considérablement diminué.

Ce mécanisme de l'ébullition rend compte de plusieurs particularités autrefois inexpliquées, notamment :

Du retard qu'éprouve le phénomène dans un vase de verre à parois lisses ;

De l'efficacité des poussières métalliques, du sable, d'un petit charbon, etc., pour régulariser l'ébullition, ces corps apportant nécessairement au liquide de petites quantités d'air. La preuve que ces dernières sont actives, c'est que si l'on fait naître au moyen d'un courant électrique des bulles gazeuses dans de l'eau chauffée au-dessus de 100°, alors que l'évaporation a lieu seulement à la surface libre, une violente ébullition se manifeste brusquement.

De ce qui précède on peut donc conclure que l'ébullition n'est qu'un cas particulier de l'évaporation des liquides.

Lorsque l'ébullition est régularisée, elle commence toujours, pour les liquides purs, à des températures déterminées : l'eau bout à 100°, l'alcool à 78°, le sulfure de carbone à 48°, l'éther à 35°, etc. Telle est la première loi de l'ébullition.

Lorsque l'on chauffe un liquide, la chaleur qu'il en reçoit élève la température, tandis que l'évaporation l'abaisse jusqu'à la limite de l'ébullition ; aussi la température tend-elle à rester constante pendant toute la durée du phénomène : c'est la deuxième

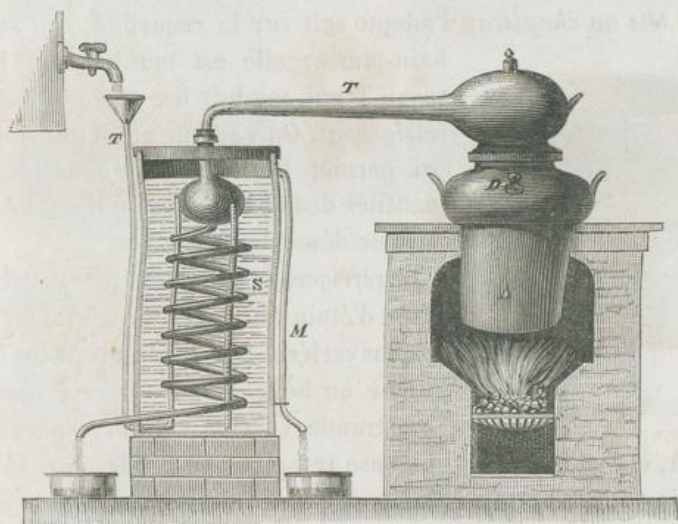


FIG. 41.
Alambic.

loi de l'ébullition. Nous verrons plus loin comment cette loi se modifie lorsque l'on soumet à la distillation, non plus un liquide homogène, mais deux ou plusieurs liquides mélangés, circonstance qui se présente souvent dans la pratique.

Dans les laboratoires, la distillation se fait à l'aide d'alambics et de cornues. Elle s'opère à feu nu, au bain de sable ou au bain-marie.

Les anciens, persuadés que la *forme* exerçait une certaine influence sur les produits de la distillation, se servaient d'appareils

plus ou moins compliqués, mais pouvant être, en définitive, comme dans nos appareils actuels, ramenés à trois parties fondamentales : la cucurbite, le chapiteau et le serpentín ou réfrigérant.

La chaudière ou *cucurbite* est la pièce inférieure qui reçoit le liquide que l'on veut distiller. Elle a ordinairement la forme d'un cône tronqué et renversé A, surmonté d'une partie renflée et arrondie qui s'appuie sur le fourneau ; elle est munie d'une douille D, qui permet au besoin d'introduire dans l'intérieur une nouvelle quantité de liquide. On doit pouvoir y adapter un bain-marie B (fig. 45), sorte de seau cylindrique en étain ou en cuivre étamé destiné à contenir, dans certains cas, le liquide à distiller.

La tête ou *chapiteau* s'adapte soit sur la cucurbite, soit sur le bain-marie ; elle est munie d'un large tuyau T qui conduit les vapeurs dans le réfrigérant. On y adapte aussi une douille qui permet l'introduction de nouvelles quantités de liquide, sans qu'il soit nécessaire de démonter l'alambic.



FIG. 45.
Bain-marie.

Le réfrigérant ou *serpentin* S est un long tuyau d'étain auquel on donne les formes les plus variées. Il est ordinairement contourné en hélice, de manière à occuper une grande surface sur un espace restreint, et renfermé dans un vase rempli d'eau froide. (fig. 44).

Mais pour le nettoyer plus facilement on lui donne quelquefois une forme plus simple, comme celle de la figure 46, qui représente le condensateur de Schrader : la vapeur arrive d'abord dans une espèce de boule creuse O, dans laquelle viennent déboucher trois tubes droits qui conduisent le liquide condensé dans un tube inférieur A B, légèrement incliné.

Le condensateur de Kolle (fig. 47), dans lequel les différentes portions, les zigzags du serpentín, sont reliés par des pièces vissées, de manière à pouvoir aisément démonter l'appareil, présente aussi une disposition qui facilite le nettoyage.

Comme les vapeurs, en se condensant, abandonnent la chaleur qui a servi à les former, elles échauffent rapidement l'eau qui entoure le serpentín, en commençant évidemment par les couches

supérieures. De là la nécessité de renouveler cette eau en enlevant de préférence celle qui est à la surface. On y parvient très simplement en faisant plonger jusqu'au fond du seau un tube T qui amène un courant d'eau froide, tandis qu'un trop plein M déverse l'eau chaude à l'extérieur. La marche de l'opération se trouve ainsi assurée, puisque la condensation des vapeurs peut alors se faire facilement pendant toute la durée de la distillation.

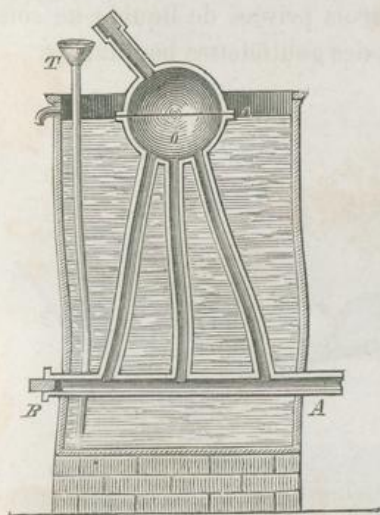


FIG. 46.
Condensateur de Schrader.

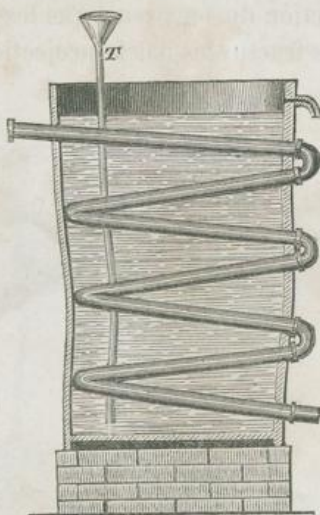


FIG. 47.
Condensateur de Kolle.

Une cornue est un vase en verre, quelquefois en terre cuite ou en porcelaine, renflé à sa partie inférieure, qui constitue la panse, et terminé à sa partie supérieure par un *col* ou *bec* qui correspond au chapiteau de l'alambic. A la suite du col on adapte souvent une allonge B qui conduit les vapeurs condensées dans un ballon C servant de récipient (fig. 48).

Il est souvent utile de munir le col d'une tubulure D, servant à l'introduction du liquide ou portant un thermomètre T, comme l'indique la figure. Enfin, lorsque les vapeurs peuvent incommoder l'opérateur, on adapte à la tubulure du ballon un long tube S que l'on dispose sous la hotte d'une cheminée.

Lorsque la distillation a lieu à feu nu, on place le fond de la

cornue sur un triangle recouvert d'une toile métallique; cette dernière est très utile, car elle uniformise l'action de la chaleur et elle s'oppose efficacement à la rupture, qui peut néanmoins se produire par projection contre les parois supérieures, relativement froides; aussi, lorsque le liquide est peu volatil, convient-il d'élever la température avec précaution et au besoin de chauffer latéralement, comme dans la distillation de l'acide sulfurique. Il est nécessaire également, vers la fin de l'opération, de modérer l'action du feu, pour que les parois privées de liquide ne soient pas fracturées par la projection des gouttelettes bouillantes.

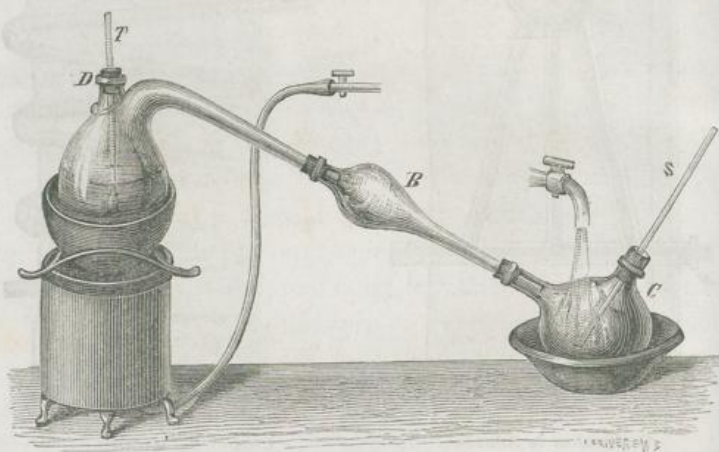


FIG. 48.
Distillation à la cornue.

Pour favoriser la condensation, on se contente parfois simplement d'humecter une bande de papier à filtrer qui s'enroule lâchement autour du col et dont l'extrémité tordue sert à faire écouler l'eau; celle-ci s'écoule goutte à goutte d'un entonnoir (e) (fig. 49).

Afin d'éviter les surchauffes, et, par suite, les soubresauts qui en sont la suite, on additionne au besoin le liquide d'un corps qui puisse introduire des bulles d'air dans la masse; un petit charbon remplit souvent cette indication. Mais il est évident que cette addition ne doit pas être faite pendant la surchauffe, car

elle provoquerait brusquement la formation d'une quantité considérable de vapeur et l'appareil pourrait éclater. Il faut alors ralentir le feu et attendre que le liquide soit en partie refroidi.

La distillation au bain de sable se fait en plaçant la cornue dans une chaudière en tôle contenant une couche de grès pulvérisé, bien tamisé, de quelques millimètres d'épaisseur seulement; on ajoute ensuite du sable de manière à recouvrir plus ou moins la cornue. Dans de telles conditions, l'opération peut être conduite avec une grande régularité.

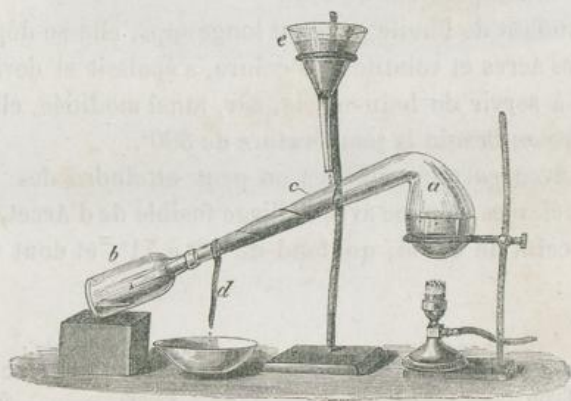


FIG. 49.

Remplace-t-on le sable par un liquide dans lequel plonge la panse de la cornue, la distillation a lieu au bain-marie. Il est nécessaire alors de fixer solidement la cornue, soit au moyen de supports, soit à l'aide de cordes qui embrassent la tubulure et viennent s'attacher aux anses de la chaudière. L'avantage de ce mode opératoire consiste d'abord dans la facilité avec laquelle on peut régler la température; ensuite, si l'on se sert d'eau comme bain-marie, dans la certitude de ne jamais dépasser la température de 100°.

Lorsque l'on a besoin d'une température plus élevée, on l'obtient en saturant l'eau par certains sels qui ont la propriété d'élever plus ou moins le point d'ébullition. On se sert alors de l'une des solutions saturées suivantes :

SOLUTIONS SATURÉES :	Tempér. d'ébull.
Chlorure de sodium.....	108,4
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	114,2
Azotate de potasse.....	115,9
Azotate de soude.....	121
Azotate de chaux.....	151
Chlorure de calcium.....	179,5
Azotate d'ammoniaque.....	180

Un bain de mercure permet de pousser la température jusqu'à 150°; au-dessus de ce point, on serait incommodé par les vapeurs mercurielles. Avec l'acide sulfurique on peut aisément atteindre la température de 200°.

En chauffant de l'huile pendant longtemps, elle se dépouille de ses parties âcres et volatiles, se colore, s'épaissit et devient alors très apte à servir de bain-marie, car, ainsi modifiée, elle permet d'atteindre au besoin la température de 300°.

Enfin, avec certains alliages on peut atteindre des températures très élevées, comme avec l'alliage fusible de d'Arcet, qui fond à 94°,5; celui de Wood, qui fond de 68° à 71°, et dont voici les formules :

ALLIAGE DE WOOD :	ALLIAGE DE D'ARCET :
Cadmium, 1 à 2 parties	Étain..... 3
Étain 2 —	Plomb..... 5
Plomb 4 —	Bismuth..... 8
Bismuth 7 à 8 —	

Le bismuth et l'étain augmentent singulièrement la fusibilité des alliages. On sait que le bismuth fond seulement à 264° et l'étain à 228°, tandis que le plomb ne fond qu'à 333° et le cadmium à 320°. Les alliages précédents sont donc beaucoup plus fusibles que le plus fusible des métaux qui les constituent. Dans les laboratoires on n'a recours aux bains métalliques que dans des cas exceptionnels.

Quel que soit le procédé employé, que l'on opère au bain de sable, à feu nu ou au bain-marie, il est bon, tant pour éviter les pertes que pour abrégier l'opération, de refroidir l'allonge et le ballon au moyen d'un courant d'eau froide. On se sert aussi avec plus d'avantages d'un réfrigérant de Liébig (fig. 50), sorte de manchon qui entoure le tube condensateur et dans lequel circule un

courant d'eau froide qui entre par la tubulure *i* pour sortir par la tubulure *g*. Dans quelques cas, lorsqu'il s'agit de préparer des so-

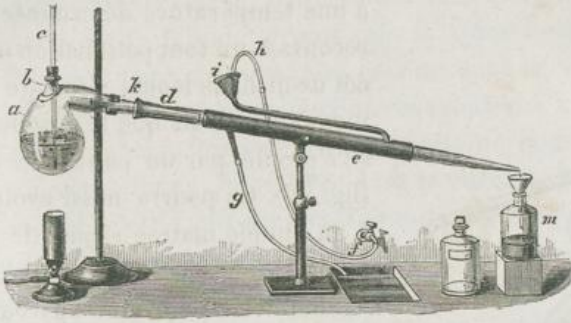


FIG. 50.

lutions saturées de gaz, on remplace la cornue par un simple bal-

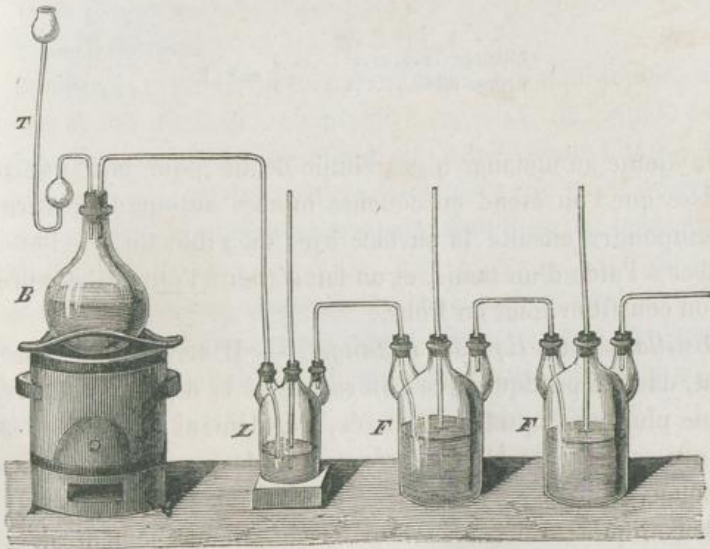


FIG. 51

lon portant un tube en S qui sert à l'introduction des liquides et qui joue le rôle de tube de sûreté (fig. 51); au premier tube à dé-

gagement on adapte parfois un autre tube de sûreté V, dit tube de Welter.

Enfin, s'il s'agit de distiller une très petite quantité de liquide

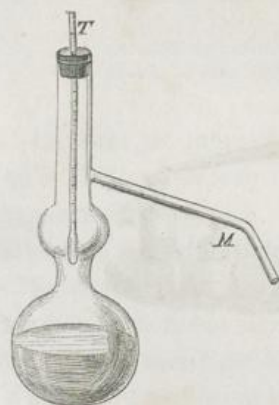


FIG. 52.

à une température déterminée, on aura recours à un tout petit ballon muni d'un col droit dans lequel s'engage un thermomètre, tandis que le produit condensé s'écoule par un petit tube latéral M (fig. 52). On pourra aussi avoir recours à un simple matras séparé de la cornue ou du ballon par un long tube.

Pour certains produits pyrogénés, qui ne se forment qu'à de hautes températures, les cornues en verre et les ballons sont insuffisants. On a recours à des appareils en terre qu'il convient de lu-

ter au moyen du mélange suivant :

Litharge.....	} aa P. E.
Brique pilée.....	

On ajoute au mélange q. s. d'huile de lin pour faire une pâte épaisse que l'on étend en couches minces autour de la cornue; on saupoudre ensuite la surface avec du sable fin que l'on fait tomber à l'aide d'un tamis, et on fait sécher à l'étuve. Cette préparation constitue le lut de Mohr.

Distillation des liquides mélangés. — Il arrive à chaque instant, dans la pratique, que l'on soumet à la distillation deux ou même plusieurs liquides mélangés, inégalement volatils; tel est le cas qui se présente dans la préparation des eaux distillées et des alcoolats.

Deux liquides mélangés fournissent simultanément des vapeurs; en général, c'est le liquide le plus volatil qui est le plus abondant.

Lorsque le mélange est tellement constitué que le liquide le plus volatil est le plus abondant, il peut se comporter comme un liquide unique, et le tout distille à une température constante.

L'alcool bout à 78°, le sulfure de carbone à 48° seulement. Fait-on un mélange de 9 p. 100 du premier et de 91 p. 100 du second, ce mélange bout et distille entièrement à la température de 43°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle du point d'ébullition du liquide le plus volatil. Ajoute-t-on plus de 9 p. 100 d'alcool, une partie de celui-ci reste dans la cornue à la fin de l'opération; mais si la proportion est inférieure à 9 p. 100, tout l'alcool passe dans les premiers produits de la distillation, et, à un moment donné, il ne reste dans la cornue que du sulfure de carbone, c'est-à-dire une certaine quantité du liquide le plus volatil, ce qui paraît en contradiction avec les idées que l'on se fait généralement sur la distillation des liquides.

Tous ces faits cependant peuvent s'expliquer aisément par des considérations purement physiques.

Dans le mélange précédent, la quantité de vapeur fournie dans le même laps de temps, à l'ébullition, dépend évidemment pour chaque corps :

1° De la tension de sa vapeur;

2° De sa densité.

En effet, si cette dernière, par exemple, devenait double, toutes choses égales d'ailleurs, la quantité en poids du liquide distillé serait évidemment double. D'où il suit que les deux liquides se vaporisent simultanément suivant des rapports de poids déterminés par le rapport des densités de vapeur multipliés par leur tension à l'ébullition.

En admettant que chaque corps se comporte comme s'il était seul, et que, par suite, les vapeurs conservent leurs valeurs respectives, ce qui est sensiblement vrai, l'expérience donne les valeurs suivantes à 40° :

	Tensions :	Densités de vapeur :
Sulfure de carbone.....	61 ^{mm} ,8	2,65
Alcool.....	13 ^{mm} ,4	1,6
Tension totale à 40°.....	75 ^{mm} ,2	

Ainsi le mélange, vers 40°, donnera des vapeurs qui seront dans le rapport suivant :

$$\frac{61,8 \times 2,65}{13,4 \times 1,6} = \frac{7}{1}$$

En d'autres termes, tandis qu'il se volatiliserait 1 gramme d'alcool, il distillerait 7^{gr},7 de sulfure de carbone, soit 11,4 du premier pour 88,6 du second ; en outre, le point d'ébullition devra être voisin de 40°, puisque vers cette température la tension de vapeur est sensiblement égale à la pression atmosphérique.

L'expérience démontre que le mélange se comporte comme un liquide homogène lorsqu'il renferme 9 p. 100 d'alcool et 91 p. 100 de sulfure de carbone.

La légère différence qui existe ici entre la théorie et l'expérience est due à une action réciproque attestée par le phénomène de la dissolution, car les deux liquides se mêlent en toute proportion : la tension de chaque vapeur est alors légèrement diminuée ; aussi le mélange bout-il à 43° au lieu de 40°, qui est le chiffre théorique.

Les considérations précédentes s'appliquent à des mélanges d'eau et d'alcool. Ce dernier cas est très important à considérer, car il se rencontre à chaque instant dans la préparation des médicaments.

Les expériences de Th. de Saussure, de Sömmering, de Joss et de Soubeiran, confirmées par celles de M. Berthelot, démontrent qu'une distillation simple n'opère pas de séparation sensible dans un mélange de 92 p. 100 d'alcool et de 8 p. 100 d'eau : la portion qui se vaporise à chaque instant, renfermant les deux corps mélangés dans le même rapport que la partie liquide, toute séparation est rendue impossible.

L'alcool n'existe-t-il dans le mélange qu'en faible proportion, il passera nécessairement à la distillation dans les premiers temps de l'opération. C'est sur ce principe que repose la détermination de la richesse alcoolique des vins par le procédé de Gay-Lussac, ainsi que l'enrichissement des liqueurs alcooliques.

La préparation de l'alcool en grand consiste :

1° A préparer une liqueur sucrée fermentescible ;

2° A faire fermenter cette liqueur ;

3° A séparer l'alcool formé par distillation.

Comme il est indispensable d'opérer sur des solutions étendues pour que le ferment puisse agir, il en résulte que toutes les liqueurs alcooliques qui prennent le nom de *moût* ne renferment guère que de 3 à 6 p. 100 d'alcool.

Voici la quantité de liquide qu'il faut distiller pour que tout l'alcool passe à la distillation dans les premiers produits :

100 kilogr. de moût :	{	3 p. 100 d'alcool — distiller 20 kilogr.		
		4 p. 100 — — — 25 —		
		5 p. 100 — — — 29 —		
		6 p. 100 — — — 33 —		

On obtient alors, après cette première opération, un alcool faible d'une richesse de 18 à 20 p. 100, qu'il faut enrichir, soit par des *distillations répétées* ou par des *rectifications*, soit au moyen de *déphlegmateurs* ou *analyseurs*.

Les distillations répétées comportent l'emploi d'appareils très simples; elles sont peu praticables en grand, car elles exigent trop de combustible, de temps et de main-d'œuvre.

Le principe de la rectification est celui-ci : si l'on fait arriver les vapeurs du moût dans un second vase contenant le même moût, celui-ci s'enrichira; peu à peu sa température s'élèvera, il entrera en ébullition à une température inférieure à celle du premier moût, et il s'en échappera des vapeurs qui seront conduites dans un troisième appareil, etc. Les rectificateurs ne sont donc, au fond, que des alambics redistillateurs; seulement les distillations successives, à partir de la seconde, s'opèrent par la chaleur latente des vapeurs dégagées du premier alambic, qui est chauffé directement.

Dans les déphlegmateurs ou analyseurs, les vapeurs sont partiellement condensées; le liquide condensé, moins alcoolique, est ramené dans les appareils, tandis que les vapeurs très alcooliques sont condensées dans des réfrigérants.

Dans la pratique on associe souvent l'action des rectificateurs à celle des déphlegmateurs, comme dans l'appareil Laugier, qui se compose de deux chaudières superposées, d'un déphlegmateur et d'un serpentín condensateur.

Il est à noter que, même avec ces appareils perfectionnés, il

est impossible d'obtenir de l'alcool absolu, l'eau et l'alcool donnant toujours simultanément des vapeurs, de telle sorte que l'on ne peut produire autre chose que des alcools très concentrés.

Il arrive parfois qu'au lieu d'opérer sur un mélange de deux liquides, comme dans les cas précédents, on opère sur un mélange de plusieurs liquides solubles les uns dans les autres, possédant toutefois séparément des points d'ébullition différents. Que l'on chauffe, par exemple, des acétates alcalins à 300°, on recueillera

un mélange de carbures éthyléniques répondant à la formule $C^{2n} H^{2n}$. La séparation ne pourra se faire ici que par une série de distillations fractionnées.

On substitue alors avec avantage à une simple cornue un ballon muni d'un appareil à boule, sorte d'analyseur où se condensent partiellement les vapeurs (fig. 53).

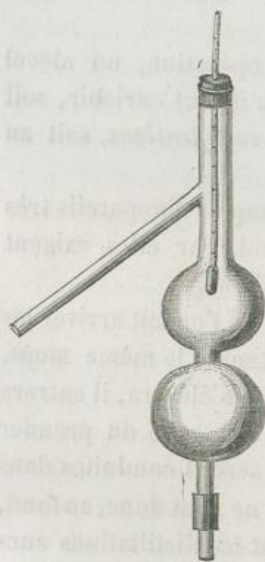


FIG. 53.
Appareil à boules.

On a imaginé plusieurs dispositions qui conduisent plus rapidement encore au but. C'est ainsi que Warren de la Rue remplace le tube à deux boules par un serpentин chauffé au bain d'huile, maintenu à une température inférieure de 2° ou 3° au point d'ébullition du liquide que l'on veut obtenir par distillation; la

vapeur se condense plus loin dans un autre serpentин refroidi, le premier serpentин jouant le rôle d'un véritable déphlegmateur.

Lorsque les liquides sont altérables par la chaleur, il convient d'effectuer les distillations à la température la plus basse possible. Il y a plus, il arrive souvent que le rapport des tensions de vapeur de deux liquides à basse température est très différent de celui de ces tensions à une température plus élevée. Exemple :

Température.	Tension de l'alcool.	Tension de l'éther.	Rapports.
34°7.....	102 ^{mm}	760 ^{mm}	13,6
Zéro.....	12 ^{mm} ,5.....	182 ^{mm}	6,8

D'où il suit que, dans un mélange d'alcool et d'éther, il passera d'autant moins d'alcool à la distillation que celle-ci sera faite à une température plus basse. Or, on abaisse le point d'ébullition en diminuant la pression, et on réalise ce phénomène en effectuant l'opération dans un vide plus ou moins parfait. En opérant dans le vide, on abaisse de près de 100° le point d'ébullition des liquides.

La figure 54 représente un petit appareil à distiller dans le vide; celui-ci est fait, au moyen d'une machine pneumatique, dans un grand ballon B; on ouvre ensuite le robinet R. En renouvelant

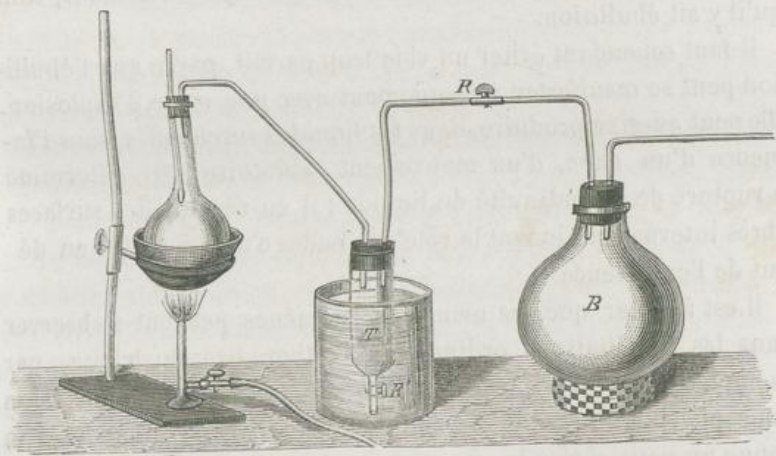


FIG. 54.
Distillation dans le vide.

plusieurs fois cette manœuvre, on enlève plus ou moins complètement l'air de l'appareil. Le liquide distille alors rapidement dans le tube T, entouré d'un vase rempli d'eau froide, ou, au besoin, d'un mélange réfrigérant. Un robinet inférieur R' permet de retirer le liquide distillé sans démonter l'appareil.

Il arrive quelquefois, principalement lorsque l'on opère dans le vide ou à une basse pression, que le liquide ne bout pas, quoique la température soit supérieure au point d'ébullition pour la pression ambiante. Ce phénomène de surchauffe tient à ce qu'il n'y a plus

de surfaces libres intérieures, en d'autres termes, que le liquide est privé de bulles gazeuses.

Il ne faudrait pas croire que les liquides surchauffés ne distillent point : la distillation se fait à la surface par une évaporation active, et souvent plus rapidement que par une distillation normale. On doit même chercher à opérer ainsi dans le vide, car on évite alors toute projection de liquide.

L'essence de térébenthine bout vers 156° ; on abaisse la pression à 50^{mm} , je suppose, et ce liquide entre en ébullition ; les gaz qu'elle tient en suspension sont chassés, et l'ébullition cesse pour peu qu'on augmente la pression ; on constate alors que l'on peut ramener cette dernière à 50^{mm} , et même bien au-dessous, sans qu'il y ait ébullition.

Il faut cependant éviter un vide trop parfait, parce que l'ébullition peut se manifester brusquement avec une sorte d'explosion. Elle peut aussi se produire, dans les liquides surchauffés, sous l'influence d'un choc, d'un mouvement vibratoire qui détermine la rupture de la continuité du liquide : il en résulte des surfaces libres internes qui jouent le rôle des bulles d'air expulsées au début de l'expérience.

Il est à noter que les mêmes phénomènes peuvent s'observer dans les distillations ordinaires. L'éther bromhydrique, par exemple, bout à $38^{\circ}, 5$, et on peut le surchauffer, sous la pression atmosphérique, jusque vers 51° ; mais si, à ce moment, on donne un petit choc à la cornue, une violente ébullition se manifeste et la température descend à $38^{\circ}, 5$.

Dans tout ce qui précède il ne s'agit que des liquides miscibles en toute proportion. Il reste à considérer le cas de la distillation de plusieurs liquides non miscibles ou peu miscibles.

Lorsque l'on soumet à l'action de la chaleur un mélange de deux liquides donnant lieu à deux couches distinctes :

1° La distillation a lieu à une température invariable, toujours inférieure à celle du liquide le plus volatil ;

2° Il existe un rapport constant entre les quantités des deux liquides simultanément condensés, ce rapport étant indépendant de celui des quantités des deux liquides contenus dans l'appareil distillatoire.

L'eau bout à 100°, l'alcool butylique à 108°; un tel mélange entre régulièrement en ébullition à 90°,5; et pendant qu'il distille, en volume, une partie d'eau, on recueille exactement 5 parties d'alcool butylique.

Lorsqu'un seul liquide reste dans la cornue, la température s'élève rapidement à 100°, si c'est l'eau qui reste en dernier lieu, et à 108°, si c'est au contraire l'alcool butylique.

Or, à la température de 90°,5 la force élastique de la vapeur	
d'eau est égale à.....	534mm.
Celle de la vapeur d'alcool butylique à.....	385mm.

La somme de ces deux quantités surpasse donc de 159^{mm}, soit de 21 p. 100 de sa valeur, la pression atmosphérique. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que le mélange entre en ébullition à une température inférieure à 100°.

La présence de l'eau dans un appareil distillatoire contenant un ou plusieurs liquides non miscibles à l'eau, mais miscibles entre eux, abaisse toujours, parfois même considérablement, la température d'ébullition des liquides du mélange, celle à laquelle il peut entrer en ébullition régulière et continue. On s'explique dès lors pourquoi, sous l'influence de l'eau, les divers mélanges d'alcools éthylique, propylique, butylique et amylique, formant habituellement les queues des rectifications, peuvent passer abondamment avec l'alcool ordinaire bien au-dessous de 100°, circonstance qui rend compte de la présence de l'alcool amylique dans les trois-six connus sous le nom de *moyen goût*, et surtout de *mauvais goût*. C'est ainsi qu'un mélange intime d'eau et des quatre alcools précités peut entrer en ébullition régulière vers 85°, tandis qu'après la soustraction de l'eau ces homologues tendent à se séparer successivement à des températures de plus en plus élevées. En d'autres termes, la déshydratation préalable de semblables mélanges rend leur séparation plus prompte, plus facile et plus économique.

Sublimation.

Opération qui consiste à réduire en vapeurs une substance solide capable de se volatiliser sans décomposition. C'est donc une sorte de distillation sèche.

Les vapeurs sont recueillies dans un espace relativement froid, tantôt sous forme compacte, comme le camphre, tantôt sous forme pulvérulente, comme le calomel; ou enfin à l'état cristallin, comme le protoiodure de mercure.

Cette opération peut avoir un but très variable. Elle s'applique :

1° A la séparation des corps volatils. Tel est le cas de l'acide benzoïque, que l'on sépare de sa gangue résineuse sous l'influence du calorique par le procédé de Mohr (fig. 55).

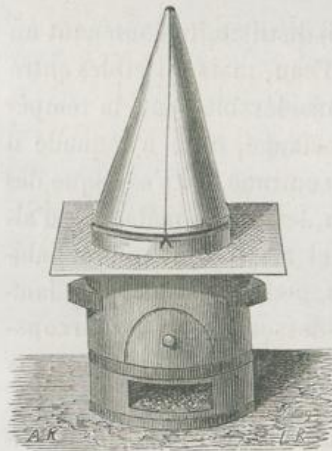


FIG. 55.
Appareil à sublimation.

2° A leur pulvérisation, comme on l'observe dans l'obtention du calomel à la vapeur par le procédé de Soubeiran.

3° A leur purification, les impuretés n'étant pas volatiles, comme celles qui souillent l'iode et le soufre.

4° A leur cristallisation. Le protoiodure de mercure, le sublimé, l'acide benzoïque, etc., se déposent à l'état cristallisé par sublimation.

5° Enfin la sublimation peut donner lieu à des phénomènes isomériques qui sont mis en évidence, soit par un changement de couleur, soit par un dimorphisme bien caractérisé.

Que l'on chauffe au bain de sable, dans un petit matras scellé, deux équivalents de mercure avec un équivalent d'iode, à une température ne dépassant pas 250°, il se produira, au sommet du matras, des cristaux rouges devenant jaunes au-dessous de 70°, phé-

nomène de coloration qui est précisément l'inverse de celui que présente le biiodure de mercure.

D'après M. Debray, si l'on chauffe de l'acide arsénieux dans un tube placé verticalement dans un fourneau, de manière à ce que la température varie du sommet à la base de 200 à 400°, on obtiendra :

1° Au sommet du tube, des cristaux octaédriques, du système régulier, forme ordinaire qu'affecte ce corps dans les chambres de condensation ;

2° Dans la partie médiane, à une température de 300° environ, les cristaux prismatiques découverts par Wöhler, appartenant au quatrième système cristallin ;

3° Au fond du tube, où la température atteint son maximum, de l'acide vitreux et amorphe.

On reproduit exactement les mêmes phénomènes avec l'oxyde d'antimoine, qui est isodimorphe avec l'acide arsénieux.

Les vases dans lesquels on effectue la sublimation sont très variés. Tantôt on se sert de petits tubes fermés par un bout (HgI), ou par les deux bouts (AsO^3 — SbO^3), petits tubes que l'on remplace par de gros tubes en terre quand on opère sur de grandes quantités, comme dans la préparation du calomel, le chauffage du mispickel pour en retirer l'arsenic ou l'acide arsénieux ; tantôt on utilise des matras à fond plat, comme dans le raffinage du camphre, ou des cornues, des creusets de terre, des camions, etc. ; tantôt enfin la sublimation s'opère dans des cylindres ou dans des chaudières en fonte, comme dans la préparation du soufre en fleurs et en canons, dans celle de l'acide benzoïque, etc.

Dans les officines on se sert communément de tubes, de fioles à fond plat, de matras, de cornues en verre, en grès ou en porcelaine. Les matras sont les plus employés ; on les chauffe au bain de sable, afin de mieux diriger l'action de la chaleur, ce qui procure en outre l'avantage de les refroidir graduellement de haut en bas, en enlevant par couche le sable qui les recouvre. Pour prévenir la déperdition des vapeurs, on place sur le col une fiole renversée, et, afin de permettre à l'air intérieur ou aux vapeurs de se dilater en liberté, on introduit au besoin une tige rigide dans l'intérieur du

matras. Enfin, il est parfois nécessaire de donner au produit sublimé une certaine cohésion; on y parvient en poussant le feu vers la fin de l'opération, de manière à faire éprouver à la masse un commencement de fusion qui produit l'agglomération des parties solides, sans cependant déterminer la liquéfaction.