

## 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  $-100^{\circ}$ , l'acide carbonique à  $-78^{\circ}$ , le mercure à  $-40^{\circ}$ , l'anhydride hypoazotique à  $-9^{\circ}$ ; 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  $63^{\circ}$  et  $65^{\circ}$ ; 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  $30^{\circ}$ , 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  $92^{\circ}$  et reprend sa transparence par le refroidissement, sans avoir éprouvé d'altération dans sa composition chimique. A  $100^{\circ}$  il perd 10 équivalents d'eau, et à  $180^{\circ}$  il n'en renferme plus qu'un seul; lorsque l'on dépasse  $200^{\circ}$ , 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<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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

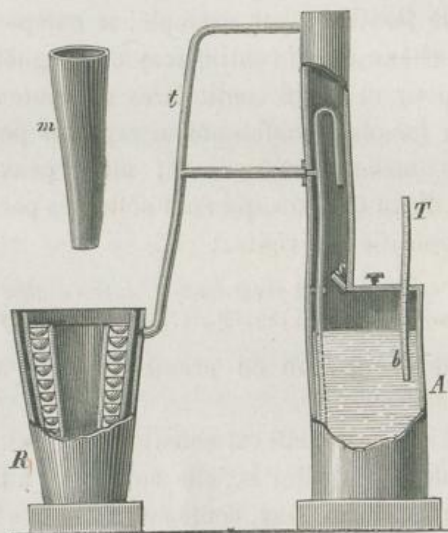


FIG. 8.

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  $17^{\circ}$ ; 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  $44^{\circ}$ , 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  $20^{\circ}$  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'infilent 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  $300^{\circ}$ .

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.