

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

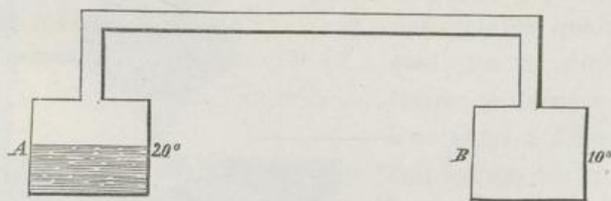


Fig. 42.

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 évapora-

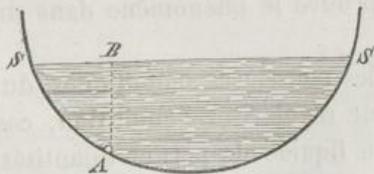


FIG. 43.

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

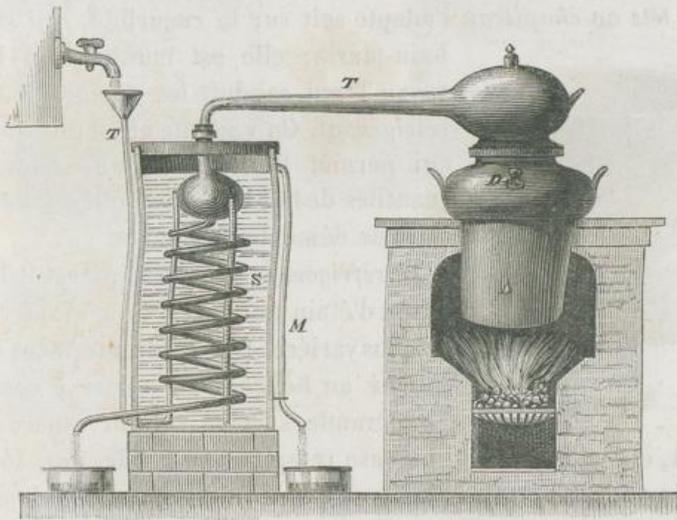


FIG. 41.
Alambic.

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.

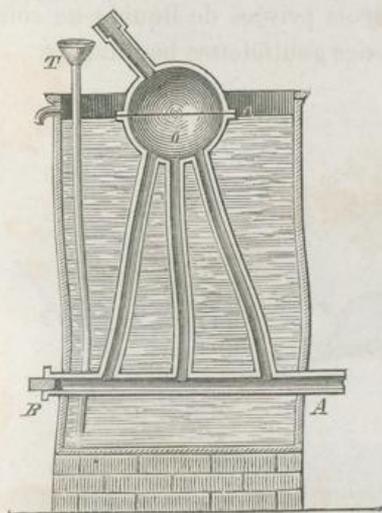


FIG. 46.
Condensateur de Schrader.

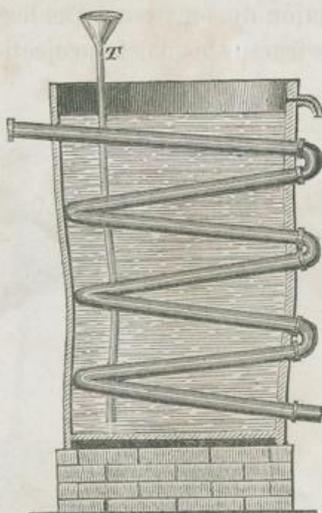


FIG. 47.
Condensateur de Kolle.

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.

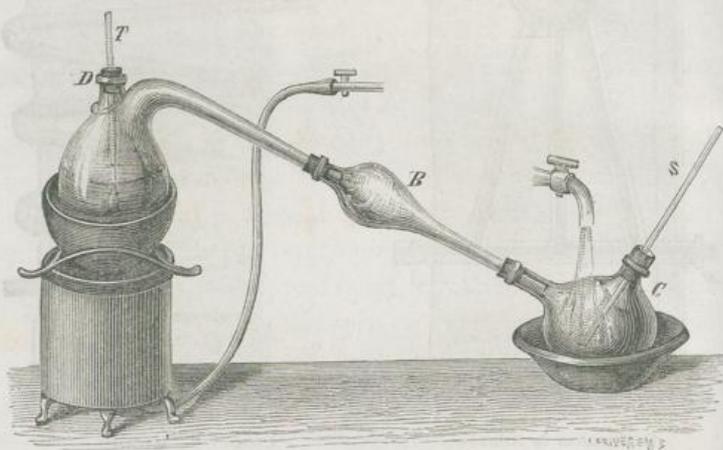


FIG. 48.
Distillation à la cornue.

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.

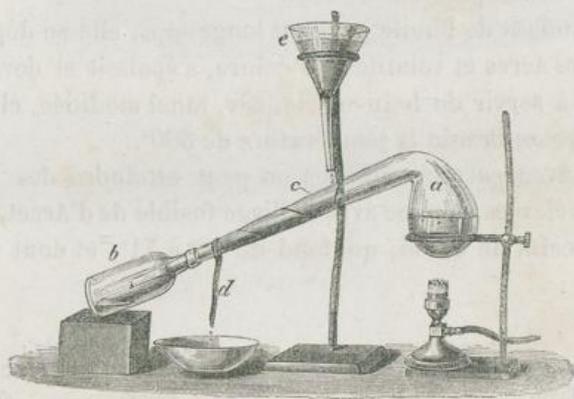


FIG. 49.

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-

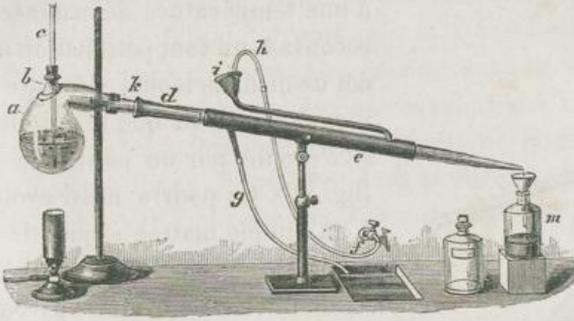


FIG. 50.

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

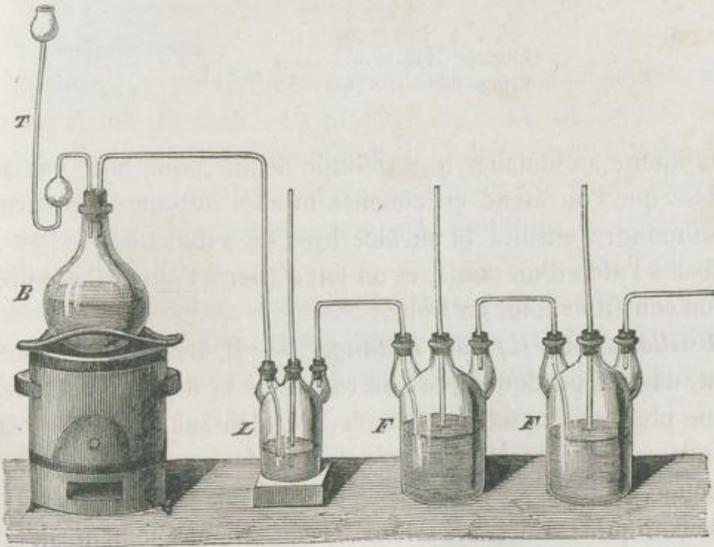


FIG. 51

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

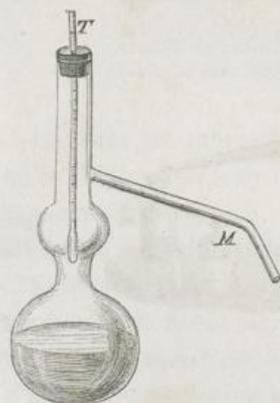


FIG. 52.

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^{es},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).

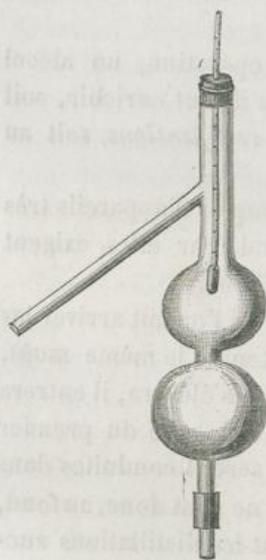


FIG. 53.
Appareil à boules.

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

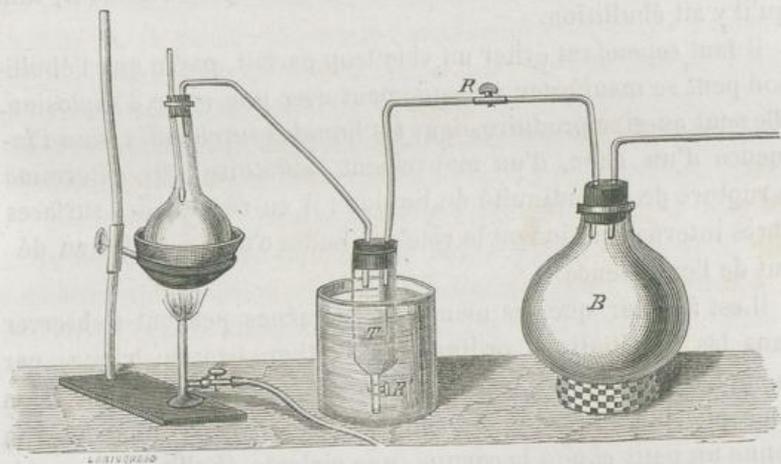


FIG. 54.
Distillation dans le vide.

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^o La distillation a lieu à une température invariable, toujours inférieure à celle du liquide le plus volatil ;

2^o 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).

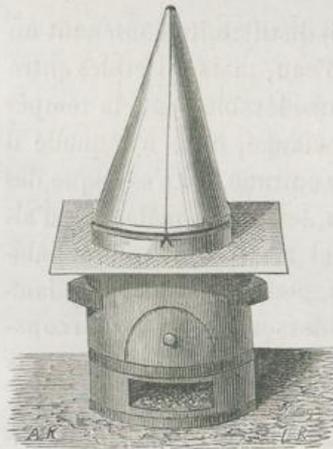


FIG. 55.
Appareil à sublimation.

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.