

heure; si l'opération a été pratiquée avec soin, le caustique désorganise une partie de la peau parfaitement circonscrite.

Le *Caustique de Filhos*, grâce à sa composition et à sa forme cylindrique, est commode pour cautériser l'intérieur des cavités; il n'est pas diffusif comme la potasse caustique ordinaire, et détermine des eschares assez bien limitées.

Lorsqu'on veut se servir de ce caustique, on taille le cylindre de plomb comme un crayon à dessin, et l'on touche pendant un temps plus ou moins long les parties que l'on doit cautériser. Dès que l'opération est terminée, il faut avoir soin de bien essuyer le mélange caustique et de le renfermer dans le tube de verre.

Nous renvoyons pour la formule de ce caustique aux essais que nous avons pratiqués en commun avec M. le professeur Broca. (Voyez *Caustique de Filhos*, page 369.)

#### SELS ALCALINS. — CARBONATES DE POTASSE.

Deux carbonates de potasse sont employés en pharmacie : le *Carbonate neutre*  $\text{CO}_2, \text{KO}$  et le *Bicarbonate*  $\text{C}^2\text{O}^3, \text{KO}, \text{HO}$ ; on fait usage, en outre, de la *Potasse du commerce*.

Le produit nommé potasse du commerce est un carbonate neutre de potasse impur, contenant une proportion variable de potasse caustique, du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, de l'alumine, de la silice, de la chaux, des oxydes de fer et de manganèse, et souvent du sulfure de potassium. De plus, la potasse du commerce est diversement chargée d'alcali libre, suivant son origine.

#### CARBONATE NEUTRE DE POTASSE :

$\text{CO}_2, \text{KO}$ . — Syn. : *Sous-carbonate de potasse, Carbonate potassique.*

Ce sel est solide, incolore, déliquescent, et par conséquent très-soluble dans l'eau; sa saveur est urineuse, âcre, irritante sans être caustique. Comme il ne s'obtient que difficilement cristallisé, on l'emploie toujours à l'état sec. Il est insoluble dans l'alcool et verdit fortement le sirop de violettes.

*Préparation.* — Pour préparer ce sel à l'état de pureté, on chauffe, à une température un peu inférieure au rouge, du bicarbonate de potasse, afin de chasser l'eau et l'excès d'acide carbonique; on dissout le résidu dans l'eau; l'acide silicique qu'il contient quelquefois reste à l'état insoluble, et l'on évapore la solution. Si l'on chauffait le produit au rouge, la silice se combinerait à l'alcali, et le sel contiendrait du silicate de potasse. Le carbonate de potasse amené à ce degré de

pureté n'est pas employé en médecine, car le carbonate neutre de potasse est presque exclusivement destiné à l'usage externe.

Ce sel peut être obtenu par divers procédés que nous allons examiner successivement; il porte, suivant le mode de préparation usité, des noms consacrés par une longue habitude, et qu'il n'est pas inutile de conserver, puisqu'ils correspondent à des degrés de pureté fort différents. Ces produits, dont le carbonate neutre de potasse forme la base, sont : le *Sel de tartre*, le *Nitre fixé par le charbon*, le *Nitre fixé par le tartre*; nous allons étudier successivement ces matières, dont les noms ont vieilli, et déterminer leurs caractères spécifiques.

#### SEL DE TARTRE.

On donne le nom de sel de tartre au carbonate neutre de potasse presque pur, résultant de la calcination de la *Crème de tartre* ou *Bitartrate de potasse*. Pour le préparer, on opère de la manière suivante.

On chauffe la crème de tartre dans une chaudière de fonte rougie, jusqu'à ce qu'elle cesse de dégager aucune vapeur. On épuise, au moyen de l'eau froide, le résidu formé par un mélange de charbon et de carbonate de potasse; on filtre la solution et on l'évapore à siccité dans une bassine d'argent.

Un procédé de préparation très-ancien consiste à réduire en poudre grossière de la crème de tartre et à en remplir des cornets de papier; on trempe ceux-ci dans l'eau et on les dispose sur un lit de charbon placé dans un fourneau, en ayant soin de mettre du charbon entre chaque cornet. On achève de remplir le fourneau avec un mélange de charbon et de cornets; on allume le charbon par sa partie inférieure, et, quand tout est brûlé, on retire le résidu laissé par le tartre; on le dissout dans l'eau; on filtre la solution; on l'évapore à siccité, et l'on calcine le résidu.

Ce mode opératoire est entièrement abandonné, parce qu'il exige des précautions minutieuses : si l'on ne chauffe pas suffisamment le mélange, une partie du tartre demeure indécomposée; si on le chauffe trop, le carbonate alcalin entre en fusion, coule dans le cendrier, et souvent même se combine à une partie de la silice des cendres. C'est pour éviter ces inconvénients que Rouelle a jadis conseillé de brûler le tartre dans une chaudière de fonte; l'opération devient à la fois simple et facile.

Ainsi que nous l'avons dit, le carbonate de potasse fabriqué au moyen de la crème de tartre est presque pur.

Cela est vrai surtout lorsqu'on substitue la crème de tartre au tartre brut, dans lequel se trouvent plusieurs sels étrangers qui se dissolvent avec le produit de la calcination.

*Essai.* — Le sel de tartre dissous dans l'eau distillée n'est précipité ni par le chlorure de baryum, ni par l'azotate d'argent, lorsqu'il est saturé par un léger excès d'acide azotique et convenablement dilué. L'oxalate d'ammoniaque y décèle à peine la présence de la chaux.

Ajoutons toutefois que la calcination dans un creuset d'argent du sel d'oseille purifié donne plus sûrement encore du carbonate de potasse neutre parfaitement pur.

NITRE FIXÉ PAR LE CHARBON.

On fond l'azotate de potasse dans un creuset de terre, et sur le sel liquéfié on projette, par petites cueillerées, du charbon en poudre, jusqu'à ce que toute réaction cesse de se manifester. Les premières portions de charbon introduites dans le nitre déterminent une véritable détonation; plus tard il y a seulement déflagration. Dès que le charbon ne paraît plus agir, on donne un coup de feu; on laisse refroidir le creuset et l'on épuise son contenu au moyen de l'eau; la solution est enfin filtrée, puis évaporée à siccité.

C'est au point de vue historique seulement que nous décrivons ce procédé, car il est mauvais; le charbon, à la vérité, décompose l'acide azotique, dégage des combinaisons oxygénées inférieures de l'azote, et est transformé en acide carbonique qui reste combiné à l'alcali. Mais une partie de l'azotate échappe à une décomposition aussi avancée, et se convertit seulement en azotite de potasse; de telle sorte qu'une notable proportion de ce dernier sel reste constamment mêlée au carbonate alcalin. On ne parvient à se débarrasser de l'azotite que par une calcination très-longtemps soutenue; or, à la température nécessaire pour détruire ce sel, l'alcali attaque fortement les creusets et se charge d'acide silicique et d'alumine.

NITRE FIXÉ PAR LE TARTRE. — Syn. : *Alcali extemporané.*

On mélange 1 partie d'azotate de potasse et 3 parties de bitartrate de potasse pulvérisé; on projette ces sels par portions dans une chaudière de fer dont le fond est à peine rougi. Il se produit une déflagration énergique; dès qu'elle est terminée, on opère de la même façon sur une nouvelle quantité de sels, jusqu'à ce que tout le mélange soit décomposé.

On se contente quelquefois d'enflammer le mélange des deux sels

au moyen d'un charbon incandescent; mais la décomposition complète est moins assurée. Le résidu de l'opération est épuisé par l'eau; la dissolution étant filtrée, on l'évapore à siccité, et l'on chauffe au rouge le sel obtenu.

Le produit de cette décomposition est du carbonate de potasse à peu près pur. La base est fournie à la fois par le nitre et par la crème de tartre; l'acide carbonique résulte de la combustion du carbone de l'acide tartrique par l'oxygène de l'acide azotique. En même temps que le carbonate de potasse se forme, il se dégage des oxydes d'azote, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique dérivant de la réaction du nitre sur l'acide tartrique.

Guibourt a fait remarquer l'utilité d'opérer à une température peu élevée; par exemple, d'enflammer le mélange ou de le projeter dans une chaudière à peine rougie, et non dans un creuset fortement chauffé. Dans ce dernier cas, en effet, il se produit du cyanure de potassium (Guibourt), dû à l'action réciproque des éléments de l'acide azotique et de l'acide tartrique. La production de ce sel est un fait constant; mais la proportion de cyanure formé est très-faible dans les conditions prescrites plus haut; elle varie d'ailleurs avec la capacité du creuset et la température plus ou moins élevée à laquelle il est porté.

Une autre condition, importante pour la réussite de l'opération, consiste dans l'emploi d'un excès de tartre. Quand on prend parties égales des deux sels, comme plusieurs auteurs le recommandent, le nitre se trouve en trop forte proportion, et le carbonate de potasse obtenu contient toujours de l'azotite potassique; dans ce cas, le produit de la déflagration est incolore, parce que tout le carbone a été brûlé. En employant trois parties de tartre, le carbone est en excès, et il ne reste aucune trace d'azotite dans le produit.

Cet ancien procédé de préparation du carbonate neutre de potasse n'a aucun avantage sur la simple calcination de la crème de tartre et présente deux écueils difficiles à éviter, la formation du cyanure de potassium ou celle de l'azotite de potasse, il est entièrement abandonné. De même que le précédent, c'est seulement à titre historique que nous avons cru devoir le mentionner.

PURIFICATION DE LA POTASSE DU COMMERCE.

Pour exécuter cette opération, on pulvérise grossièrement la potasse du commerce, et on la distribue dans des entonnoirs de verre dont le bec est garni de quelques fragments de verre qui s'opposent à la sortie du sel alcalin. Ces entonnoirs sont couverts de papier destiné à protéger le sel contre les poussières, et sont placés dans une cave

sur des récipients. Peu à peu, le carbonate de potasse attire l'humidité de l'air et s'écoule sous la forme d'un liquide sirupeux; quand l'écoulement cesse totalement, on évapore la solution à siccité dans une bassine d'argent.

Dans ce procédé fort simple, la purification de la potasse du commerce est fondée sur la propriété que possède le carbonate de potasse d'être déliquescent, tandis que le sulfate et le chlorure de potassium ne se liquéfient pas par la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Le liquide qui s'écoule forme une solution très-dense (1,536 D. = 52° B.) : les anciens chimistes lui donnaient le nom bizarre d'*Huile de tartre par défaillance*. Cette liqueur contient plus de la moitié de son poids de carbonate de potasse, une petite quantité de chlorure de potassium, et des traces à peine sensibles de sulfate de potasse.

Cette purification s'exécute rapidement, en mélangeant la potasse incolore avec son poids d'eau distillée froide, décantant la liqueur après 24 ou 48 heures de contact, et la faisant évaporer; il est même possible, pour perdre moins de temps, de filtrer la liqueur.

Enfin, on peut se borner à dissoudre la potasse du commerce dans l'eau, à filtrer la dissolution, et à l'évaporer dans une bassine d'argent, jusqu'à ce qu'elle possède une densité de 1,475 = 48° B.; on l'abandonne ensuite à elle-même dans un endroit frais. La plus grande partie des sels étrangers finit par se déposer sous la forme de précipité cristallin.

Le carbonate de potasse provenant de la purification de la potasse du commerce contient toujours une petite quantité de silicate alcalin soluble dans l'eau, et une faible proportion de sulfate et de chlorure de potassium.

BICARBONATE DE POTASSE :  $C^2O^2, KO, HO$ . — Syn. : *Bicarbonat potassique*.

Le bicarbonate de potasse, nommé carbonate neutre par les anciens chimistes, cristallise en prismes rhomboïdaux. Ce sel présente une saveur spéciale, alcaline, mais dépourvue d'âcreté; il verdit les couleurs bleues végétales. 100 parties d'eau dissolvent 23,23 parties de bicarbonate de potasse à + 10°, et 26,9 parties à + 20°; la dissolution soumise à l'ébullition dégage de l'acide carbonique et donne du sesquicarbonate qui reste dissous. Si l'ébullition est très-longtemps prolongée, le sel perd des quantités croissantes d'acide carbonique et finit à la limite par se transformer en carbonate neutre.

On prépare ce sel en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de carbonate de potasse neutre. Pour obvier à

la lenteur de l'absorption et à la perte d'une assez grande quantité d'acide carbonique, qui traverse la liqueur alcaline sans se combiner, Welter a imaginé un appareil dans lequel le dégagement de l'acide carbonique a lieu seulement à mesure que son absorption se produit.

Mais la disposition de Welter, outre sa complication, présente un inconvénient assez grave, c'est que l'orifice du tube amenant l'acide carbonique dans le carbonate neutre, ne tarde pas à s'obstruer par l'accumulation des cristaux de bicarbonate.

L'appareil de Soubeiran (fig. 36) pour la préparation du bicarbo-

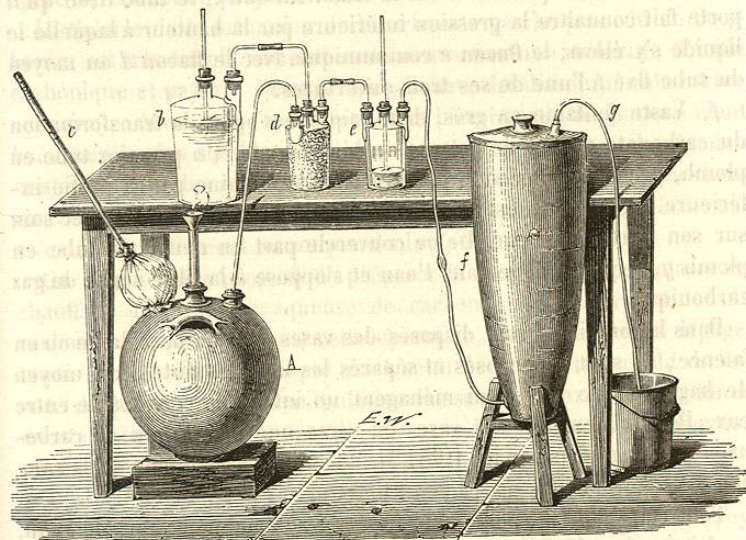


Fig. 36.

nate de potasse évite tous les inconvénients de celui de Welter et fonctionne avec une régularité parfaite. Voici l'énumération et l'agencement des divers organes qui le constituent :

*b*, Flacon tubulé destiné à recevoir l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique nécessaire à la production de l'acide carbonique.

*A*, Tourie en grès, dans laquelle on verse un mélange formé de 1 partie de craie et de 4 parties d'eau. L'acide destiné à la décomposition du carbonate de chaux est introduit, peu à peu et au fur et à mesure du besoin, à l'aide du robinet placé à la partie inférieure du flacon *b*.

*c*, Tige de bois maintenue par une vessie, et servant d'agitateur.

*d*, Flacon tubulé rempli de fragments de craie mouillée; cette craie est destinée à absorber l'acide chlorhydrique ou sulfurique en-

trainé accidentellement par l'acide carbonique. Le flacon *d* communique par un premier tube avec la tourie A, et par un second tube avec le flacon *b* contenant l'acide. Cette dernière communication a pour objet d'établir l'égalité des pressions dans les différentes parties de l'appareil.

*e*, Flacon tubulé dans lequel on verse une petite quantité d'eau; il sert de régulateur pour le dégagement du gaz, car la vitesse avec laquelle les bulles d'acide carbonique traversent la couche d'eau indique à chaque instant s'il faut entretenir, ralentir ou activer l'écoulement de l'acide qui tombe sur la craie. En outre, le tube droit qu'il porte fait connaître la pression intérieure par la hauteur à laquelle le liquide s'y élève; le flacon *e* communique avec le flacon *d* au moyen du tube fixé à l'une de ses trois ouvertures.

*f*, Vaste fontaine en grès, dans laquelle s'opère la transformation du carbonate neutre de potasse en bicarbonate. Un premier tube en plomb, partant du flacon *e*, pénètre dans la fontaine par sa partie inférieure. La fontaine est fermée à l'aide d'un couvercle luté avec soin sur son bord supérieur. De ce couvercle part un deuxième tube en plomb *g*, lequel plonge dans l'eau et s'oppose à la libre sortie du gaz carbonique.

Dans la fontaine *f* sont disposés des vases plats en porcelaine ou en faïence; ils sont superposés et séparés les uns des autres au moyen de baguettes de verre qui ménagent un intervalle convenable entre eux. Dans chacun de ces vases on verse une dissolution de carbonate de potasse marquant 1,251 D. = 30°B.; l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser 1 à 2 centimètres.

Tout étant ainsi disposé, et le tube *g* étant maintenu hors de l'eau, on fait tomber l'acide sur la craie, de manière à établir un courant rapide d'acide carbonique, qui déplace en grande partie l'air de l'appareil. Alors on plonge dans l'eau l'extrémité du tube *g*, et l'on produit un dégagement modéré de gaz, de manière à entretenir une pression de quelques centimètres d'eau, laquelle se mesure au moyen de la hauteur du liquide soulevé dans le tube droit du flacon *e*. Quand l'absorption de l'acide carbonique cesse complètement, on démonte l'appareil, on retire les cristaux formés, et l'on soumet les eaux mères à une nouvelle opération. Enfin, les dernières eaux mères, évaporées à la température modérée d'une étuve, fournissent de nouveaux cristaux.

Wöhler a donné pour la préparation du bicarbonate de potasse un procédé différent: il prescrit d'humecter légèrement la masse charbonneuse provenant de la calcination du tartre dans un creuset cou-

vert, et de l'exposer dans cet état à l'action prolongée d'un courant d'acide carbonique. L'absorption du gaz est singulièrement facilitée par la porosité de la matière; on lessive le produit avec de l'eau à 30 ou 40°; la solution filtrée abandonne par le refroidissement la majeure partie du bicarbonate à l'état de cristaux. Pendant l'absorption de l'acide carbonique, la matière dégage une grande quantité de chaleur, et il faut plonger dans l'eau froide le vase où la réaction s'accomplit, afin d'éviter un échauffement trop considérable. La nécessité de redissoudre le produit rend ce procédé peu avantageux, lorsqu'on opère sur de fortes proportions de sel.

La théorie de la formation du bicarbonate par le procédé de Soubeiran est très-simple: le carbonate neutre fixe une molécule d'acide carbonique et passe à l'état de bicarbonate. La dissolution de carbonate neutre étant très-concentrée, et le bicarbonate de potasse étant beaucoup moins soluble que le sel neutre, le produit de la réaction cristallise dans les assiettes. Si l'on a affaire à de la potasse du commerce chargée d'acide silicique, celui-ci se sépare à l'état gélatineux, et est isolé facilement au moyen du lavage des cristaux.

On a également proposé de préparer le bicarbonate de potasse en chauffant une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque et de carbonate de potasse. Dans cette opération, l'ammoniaque se dégage, tandis que l'acide carbonique uni à cette base se porte sur le carbonate de potasse. Cette manipulation laisse à désirer, car elle donne constamment du bicarbonate de potasse mélangé avec une proportion plus ou moins grande de sesquicarbonate.

Le bicarbonate de potasse peut également s'obtenir, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acétate de potasse. (Voy. ACÉTATE DE POTASSE.)

*Essai.* — Le bicarbonate de potasse, dissous dans l'eau distillée, et saturé par un léger excès d'acide azotique pur, ne doit donner aucun précipité par le chlorure de baryum ni par l'azotate d'argent. La solution aqueuse de ce sel ne doit pas précipiter les sels de magnésie; ces caractères démontrent sinon la pureté du sel, au moins l'absence des sulfates, chlorures et carbonates neutres, dont la présence dans le bicarbonate de potasse est très-fréquente.

#### CARBONATES DE SOUDE.

On emploie en pharmacie le *Carbonate neutre* et le *Bicarbonate de soude*; le produit que l'on désigne sous le nom de *Sel de soude du commerce*, est du carbonate neutre impur.

Le carbonate neutre de soude cristallisé a pour formule  $\text{NaO}, \text{CO}^2 + 10\text{HO}$ , il contient 62,85 d'eau p. 100.

Le bicarbonate de soude a pour formule  $\text{C}^2\text{O}^4, \text{NaO}, \text{HO}$ ; ce sel cristallisé renferme 40,74 d'eau p. 100.

#### CARBONATE NEUTRE DE SOUDE :

$\text{NaO}, \text{CO}^2 + 10\text{HO}$ . — Syn. : *Sous-carbonate de soude, Carbonate sodique, Sel de soude.*

Le carbonate de soude hydraté cristallise en prismes rhomboïdaux obliques (fig. 37) qui s'effleurissent à l'air en perdant les trois

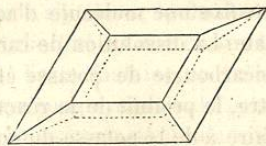


Fig. 37.

quarts de leur eau de cristallisation. 100 parties d'eau dissolvent 60,4 parties de sel cristallisé et hydraté à  $+ 14^\circ$ ; et 445 parties à  $+ 104^\circ$ , température d'ébullition de la solution saturée. De même que le carbonate de potasse, ce sel est presque totalement insoluble dans l'alcool absolu.

*Purification.* — Le carbonate de soude purifié et cristallisé s'obtient en dissolvant dans l'eau bouillante le sel de soude du commerce; l'opération s'exécute dans une bassine de fonte. On filtre la solution bouillante à travers du papier, et, s'il est nécessaire, on la reporte sur le feu dans la bassine, pour la concentrer jusqu'à ce qu'une pellicule se forme à sa surface. On la laisse cristalliser soit dans la bassine même, soit dans des vases séparés.

L'eau mère décantée fournit par l'évaporation de nouveaux cristaux; ceux-ci sont ordinairement colorés et ont besoin d'être purifiés par une nouvelle cristallisation.

Soubeyran prescrit d'opérer la dissolution et la cristallisation dans des vases en fonte; ceux-ci ne sont nullement attaqués par le sel, et tant qu'ils sont baignés par la liqueur alcaline ils ne s'oxydent pas et ne souillent pas les cristaux. On peut également se servir de terrines de grès; elles doivent être vernissées, sinon le sel de soude les pénètre et les rend impropres à d'autres usages.

Le carbonate de soude obtenu par une première cristallisation contient du sulfate de soude et du sel marin. On sépare la plus grande partie de ces sels en faisant cristalliser le carbonate de soude à plusieurs reprises.

Gay-Lussac a donné le procédé suivant pour purifier le sel de soude du commerce.

On dissout dans l'eau distillée bouillante du carbonate de soude cristallisé, et l'on agite incessamment la solution saturée pendant qu'elle se refroidit; on obtient ainsi des cristaux arénacés. Le refroidissement peut sans inconvénient être accéléré par l'immersion dans l'eau froide du vase qui contient la liqueur.

Quelquefois la dissolution tarde à cristalliser, puis tout à coup le sel se solidifie brusquement en une masse cristalline compacte. On prévient ce phénomène, dépendant de la sursaturation, en faisant tomber quelques petits cristaux de carbonate de soude dans le liquide bouillant, au moment où on le retire de dessus le feu.

Dès que la quantité des cristaux n'augmente plus, on les introduit dans un entonnoir au fond duquel on dispose un tampon de ouate ou d'amiante. On laisse égoutter complètement les eaux mères, puis on verse à la surface des cristaux de petites quantités d'eau distillée, en ayant la précaution d'attendre, pour chaque nouvelle affusion, que le liquide du précédent lavage soit entièrement écoulé. Il importe d'essayer de temps en temps, au moyen de l'azotate d'argent, la solution qui s'écoule, après l'avoir neutralisée par l'acide azotique pur; les lavages doivent être prolongés jusqu'à ce qu'elle cesse de donner un dépôt de chlorure d'argent insoluble dans l'acide azotique bouillant, soluble dans l'ammoniaque.

On obtient ainsi, dans une première opération, plus de la moitié du carbonate de soude purifié; l'eau mère et les eaux de lavage peuvent être évaporées et traitées à leur tour par le même procédé; mais leur purification reste toujours incomplète.

Si l'on fait usage de la soude brute artificielle pour préparer le carbonate de soude cristallisé, il faut lessiver à froid ce produit industriel, afin de ne pas dissoudre le sulfure de calcium, qui est insoluble à une basse température; on concentre ensuite les dissolutions pour les faire cristalliser. Il arrive souvent dans ce traitement que les eaux mères donnent des cristaux qui ne se décolorent pas par des dissolutions nouvelles. Lorsque cet accident se produit, le moyen d'y obvier consiste à évaporer à siccité le sel, puis à le chauffer au rouge et à le redissoudre dans l'eau. On obtient ainsi des cristaux incolores, grâce à la destruction par le feu des matières organiques qui imprégnaient les premiers cristaux.

*Essai.* — Lorsqu'on s'est assuré de l'absence de toute base étrangère à la soude dans ce sel, on reconnaît qu'il ne renferme ni sulfate ni chlorure de sodium, en saturant sa dissolution diluée par un léger excès d'acide azotique pur, et en constatant qu'elle ne se trouble ni par le chlorure de baryum, ni par l'azotate d'argent.