

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DU D^r TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

DIRECTEUR
JUVÉNAL DERÔME

Les
Produits Pharmaceutiques
Industriels
Tome Premier

PAR
P. CARRÉ



O. DOIN ET FILS, ÉDITEURS, PARIS

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Octave DOIN et fils, éditeurs, 8, place de l'Odéon, Paris.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du Dr TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : JUVÉNAL DERÔME

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal.
Inspecteur des Etablissements classés.

Le développement des industries chimiques est l'un des facteurs économiques les plus importants de la société moderne, et les progrès réalisés par ces industries ont souvent amené de véritables révolutions commerciales. La soude, par exemple, qui, préparée en 1860 par le procédé Leblanc, valait 650 francs, tomba subitement à 280 francs la tonne quand apparut le procédé Solvay. De même le kilogramme d'aluminium qui, préparé par Henri Sainte-Claire Deville, valait, en 1854, 3 000 francs, se vend aujourd'hui environ 3 francs, grâce aux méthodes nouvelles de l'électrochimie. Enfin est-il besoin de rappeler que la découverte de l'alizarine, par Grœbe et Libermann a profondément troublé le commerce des départements français producteurs de garance? Les procédés les plus classiques eux-mêmes se transforment, et les vieilles chambres de plomb de l'acide sulfurique risquent de disparaître pour faire place au procédé dit *de contact*.

Ce n'est pas toujours sans luttes que se font ces transformations : le four électrique semblait appelé, il y a quelques années, à remplacer très rapidement, en métallurgie, même le haut fourneau, et déjà l'on entrevoyait l'époque où les grosses usines métallurgiques déserteraient, dans une certaine mesure, les pays de houille noire pour ceux de houille blanche ; mais voici que de nouvelles études apprennent à mieux utiliser l'énergie calorifique des hauts four-

neaux, voici que la production économique de l'oxygène industriel semble pouvoir permettre bientôt de réduire le volume de ces colosses de la métallurgie, et, mettant mieux leurs services à la portée de l'industrie de moyenne puissance, paraît devoir retarder la transformation entrevue.

Mettre au point l'état actuel des procédés utilisés dans les diverses branches de l'industrie chimique, tel est le but de cette Bibliothèque. Elle s'adresse, en tout premier lieu, aux industriels, qui, plus que jamais, ont besoin de véritables connaissances encyclopédiques pour s'assurer le succès. La clientèle, de plus en plus gâtée par les conquêtes de la science, a des désirs de plus en plus impérieux : pour les comprendre, les réaliser, les développer, il ne faut pas seulement connaître *une* industrie, il faut être familiarisé avec les méthodes et les progrès des industries voisines. Pour gagner du temps, il faut savoir choisir, parmi les procédés d'analyse, ceux qui sont les plus rapides et les plus sûrs. Pour créer, enfin, il faut avoir des vues d'ensemble sur l'enchaînement naturel et logique des différentes industries.

Souvent aussi il est utile de se souvenir des choses momentanément tombées presque dans l'oubli, et que tout à coup le perfectionnement d'un détail ramène au premier plan : n'est-ce pas le cas de cette préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact que nous citions plus haut ? Dès 1831, Philips l'entreprend, mais il y renonce parce que la mousse de platine qu'il emploie se trouve rapidement hors d'usage ; en 1838, Kuhlmann n'est pas plus heureux ; ce n'est qu'en 1875 que M. Winckler réalise avec succès cette préparation industrielle : il lui avait suffi de commencer par purifier les gaz, air et anhydride sulfureux, avant leur passage sur la mousse de platine !

C'est aux divers desiderata précédents que répondront les livres de cette Bibliothèque : les différentes méthodes de transformation des matières premières, dont l'origine aura été soigneusement indiquée, y seront l'objet d'une critique scientifique serrée, tous les brevets dignes d'intérêt y seront analysés, les conditions économiques y seront discutées ; une très complète étude bibliographique terminera tous les ouvrages.

Nous espérons qu'ils ne seront pas lus seulement par les industriels, et que tous les chimistes, quelles que soient leur origine et leurs attaches, s'y intéresseront. N'y a-t-il pas nécessairement un

étroit lien entre la chimie pure et la chimie appliquée? Que de perfectionnements furent amenés par les études de chimie pure! Boussingault, par exemple, pour extraire l'oxygène de l'air, transformait au contact de l'air, à 600°, de la baryte en bioxyde de baryum, qu'il ramenait ensuite à l'état de baryte en le portant à 800°; mais la baryte résiste mal à ces alternatives de température, et s'effrite: les frères Brin, utilisant un autre résultat de l'étude faite, en chimie pure, des lois de la dissociation, ont transformé le procédé Boussingault, qui ne donnait pas un bon rendement, en un procédé vraiment industriel, en faisant intervenir les variations de pression de l'oxygène au-dessus de la baryte maintenue à température constante.

Par contre combien souvent les besoins de la chimie industrielle n'ont-ils pas orienté le courant des études théoriques? N'est-ce pas l'espoir de produire soit de nouvelles matières colorantes, soit de nouveaux parfums, qui a conduit tant de chercheurs vers la chimie organique?

L'abîme que l'on dit quelquefois exister entre l'usine et le laboratoire de chimie pure n'est donc qu'un fossé artificiel. C'est pour travailler à le combler un peu que nous avons tenu à choisir nos auteurs à la fois parmi les industriels directement spécialisés et parmi les chimistes de laboratoire que leurs études rendent particulièrement compétents dans le domaine de la chimie appliquée.

On verra dans la liste ci-dessous que chacun des grands chapitres de l'industrie chimique constitue, dans notre publication, un volume; cela permettra, par des réimpressions opportunes, de toujours maintenir cette Bibliothèque au niveau des derniers progrès de la Science.

Les volumes seront publiés dans le format in-18 Jésus cartonné; ils formeront chacun 350 pages environ avec ou sans figures dans le texte. Le prix marqué de chacun d'eux, quel que soit le nombre de pages, est fixé à 5 francs. Chaque volume se vendra séparément.

Voir, à la fin du volume, la notice sur l'ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE pour les conditions générales de publication.

Dans la Bibliothèque des Industries Chimiques nous avons fait figurer le présent ouvrage sur les *Produits Pharmaceutiques Indus-*

triels, bien que la fabrication de ces produits ne rentre pas dans l'industrie chimique proprement dite, et ne nécessite guère, comme appareils, qu'un matériel de laboratoire de plus ou moins grand format.

Aussi dans cet ouvrage M. P. CANNÉ s'est-il avant tout attaché à décrire la mise en œuvre des préparations, et les propriétés physiologiques des produits obtenus.

TABLE DES VOLUMES
ET LISTE DES COLLABORATEURS

*Les volumes publiés sont indiqués par un **

1. **Les Industries des gaz de l'air et de l'eau**, par R. J. LÉVY, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de l'Institut chimique de Nancy.
- *2. **L'Eau dans l'Industrie (Applications et Purification)**, par G. BOURREY, Ingénieur Chimiste des Chemins de fer de l'Etat, Inspecteur de l'enseignement technique au Ministère du Commerce et de l'Industrie.
3. **Charbons naturels et artificiels**, par J. LEROIDE, Licencié ès sciences, Sous-chef des Travaux pratiques à l'Ecole de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.
4. **Les Combustibles gazeux et leurs sous-produits**, par J. LEROIDE.
5. **Les Petites Industries des Métalloïdes (Brome et iode — Acide fluorhydrique et fluorures; — Soufre, sulfites, hydro et hyposulfites; sulfure de carbone; — anhydride carbonique; — borax et acide borique)**, par C. GAZEL, Licencié ès sciences, ingénieur chimiste.
- *6. **L'Industrie des Acides Minéraux, ($\text{SO}^2\text{H}^2, \text{HCl}, \text{AzO}^3\text{H}$)**, par E. BAUD, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Marseille.
7. **Chlore, Hypochlorites et Chlorates**, par G. DARZENS, Agrégé de Physique, Répétiteur à l'Ecole Polytechnique, Inspecteur des Etablissements classés.
8. **Sodium, Soude et Sels de Soude**, par G. DARZENS,

9. **L'Industrie des Sels de potasse**, par A. RIGAUT, Préparateur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Paris.
10. **Les Industries des Métaux alcalino-terreux, du Magnésium, du Zinc et du Cadmium**, par M. MONIOTTE, Licencié ès sciences, Ancien élève de l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.
11. **Les Industries de l'Étain, de l'Antimoine et de l'Arse-
nic**, par M. MONIOTTE.
12. **L'Industrie de la Fonte**, par E. M. GOUTAL, Professeur, Chef des Travaux Chimiques à l'École Nationale Supérieure des Mines.
13. **Fers et Aciers**, par E. M. GOUTAL.
14. **L'Industrie du Cuivre**, par G. H. NIEWENGLOWSKI, Profes-
seur au Lycée de Tunis et P. NIEWENGLOWSKI, Ingénieur
au Corps des Mines (Vesoul).
15. **Aluminium, Aluminothermie, Alumine et ses sels**, par
P. NICOLARDOT, Capitaine d'artillerie, Docteur ès sciences.
16. **Industries du Manganèse, du Chrome, du Nickel et du
Cobalt**, par L. OUVHARD, Docteur ès sciences, Sous-direc-
teur du Laboratoire d'enseignement pratique de Chimie
générale à la Sorbonne.
17. *a.* **Industries du Plomb et du Mercure : I. Métallurgie**,
par A. BOUCHONNET, Préparateur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris.
17. *b.* **Industries du Plomb et du Mercure : II. Composés**,
par A. BOUCHONNET.
18. *a.* **Industries des Métaux précieux : I. L'Or**, par H. GUER-
REAU, Ancien Chimiste des Mines Crown Deep, Robinson
Central Deep, Rose Deep (Transvaal).
18. *b.* **Industries des Métaux précieux : II. Argent et
métaux de la Mine de Platine**, par DIETZ, Directeur
de l'Usine d'affinage du Comptoir Lyon-Alemand, et
M. MOLINÉ, Ingénieur Chimiste, Chef du Laboratoire de
l'affinage Lyon-Alemand.
- *19. **Industries des Métaux Secondaires et des Terres
Rares**, par P. NICOLARDOT.
20. **Chaux, Ciments, Plâtre et Mortiers**, par E. LEMAIRE,
Ingénieur des Arts et Manufactures.

- *21. **Pierres et Matériaux artificiels de Construction**, par A. GRANGER, Docteur ès sciences, Professeur à l'École d'application de la Manufacture de Sèvres.
22. **La Poterie**, par A. GRANGER.
23. **La Verrerie**, par A. Granger.
24. **Couleurs minérales et Emaux**, par L. VEZIEN, Ingénieur Chimiste, Licencié ès sciences (École de Physique et Chimie) et A. BOILEAU, Ingénieur Chimiste, Inspecteur départemental du Travail, à Tourcoing (Nord).
25. **Composés ammoniacaux et cyanures**, par E. VALLÉE, Ingénieur Chimiste.
26. **Industries des Acides organiques et Industries dérivées. (Distillation des Bois, etc.)**
27. **L'Industrie du Sucre**, par A. VILA, Licencié ès sciences, Attaché à l'Institut Pasteur.
28. **Alcool et Distillerie**, par A. MONVOISIN, Chef des travaux à l'École nationale vétérinaire d'Alfort.
29. **Le Pétrole.**
30. **Les Huiles de Graissage**, par F. MARCH, Docteur ès sciences, Chef de la Section des Recherches et Essais des matières végétales au Laboratoire d'essais des Arts et Métiers.
31. **Résines, Huiles Siccatives et Vernis**, par A. NOUVEL, Licencié ès sciences, Ingénieur Chimiste.
32. **L'Industrie des Matières Colorantes Organiques**, par A. WAHL, Maître de Conférences de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Nancy.
33. **Blanchiment, Teinture et Impression**, par O. PIEQUET, Ingénieur chimiste.
34. **L'Industrie des Corps gras**, par HÉBERT, Chef des Travaux chimiques à l'École Centrale des Arts et Manufactures.
35. **L'Industrie des Os et des Débris Animaux (Colles, Gélatine, Phosphates et Phosphore)**, par L. VEZIEN.
36. **Le Caoutchouc et la Gutta**, par E. TASSILLY, Docteur ès sciences, Chargé de Conférences de Technologie à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.
37. **L'Industrie des Fibres végétales.**
38. **L'Industrie du Papier**, par V. THOMAS, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

39. **Les Matières plastiques artificielles**, par A. HELBRONNER Docteur ès sciences, et E. VALLÉE.
40. **La Tannerie**, par L. PHILIPPE, Licencié ès sciences, Préparateur au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.
41. **Les Explosifs**, par E. BELLART, Licencié ès sciences, Ingénieur chimiste.
- *42. *a.* **Les Produits pharmaceutiques industriels : I. Produits minéraux**, par P. CARRÉ, Docteur ès sciences, Préparateur à l'Institut de Chimie appliquée de Paris.
- *42. *b.* **Les Produits pharmaceutiques industriels : II. Produits organiques**, par P. CARRÉ.
43. **Industries des Falsifications.**
44. **Utilisation des Déchets Industriels.**
-

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

du **D^r TOULOUSE**, Directeur de Laboratoire à l'École
des Hautes-Études.

Secrétaire général : **H. PIÉRON**, Agrégé de l'Université.

BIBLIOTHÈQUE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : **JUVÉNAL DERÔME**

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal.
Inspecteur des Établissements classés.

LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES INDUSTRIELS

I

LES
PRODUITS PHARMACEUTIQUES
INDUSTRIELS

PAR

P. CARRÉ

Docteur ès sciences
Préparateur à l'Institut de Chimie appliquée de Paris

TOME I

PRODUITS MINÉRAUX

PARIS

OCTAVE DOIN ET FILS, ÉDITEURS

8, PLACE DE L'ODÉON, 8

—
1909

Tous droits réservés.

PRÉFACE

Sous le nom de *produits pharmaceutiques industriels*, nous avons essayé de rassembler les procédés de fabrication des substances que l'industrie chimique fournit au pharmacien.

Nous avons en outre pensé qu'il était utile de faire précéder cette étude d'un aperçu sur les principales relations actuellement connues entre la constitution des composés chimiques et leurs propriétés physiologiques. Bien que ces relations soient encore peu précises, elles peuvent parfois guider le chimiste dans la fabrication d'un composé nouveau.

Puis, avant d'aborder l'étude des composés chimiques proprement dits, nous avons indiqué très brièvement la façon d'obtenir les principales formes médicamenteuses que le pharmacien prépare lui-même journallement dans son laboratoire.

Le nombre considérable des substances aujourd'hui utilisées en médecine nous a conduit à consacrer un volume aux composés minéraux et un autre volume aux composés organiques.

Cette division n'a cependant rien d'absolu. Le développement plus rapide de la fabrication des composés organiques nous a obligé de reporter au premier volume les sels minéraux des acides organiques, bien qu'il soit plus naturel de les placer à la suite des acides correspondants. Le premier volume comprend, en outre, les dérivés organiques importants de l'arsenic (cacodylates, arrhénal, atoxyle), du phosphore (glycérophosphates) et les sels des acides sulfoniques, qui pourraient aussi se placer dans le second volume.

Le fabrication des produits pharmaceutiques pourrait être qualifiée d'industrie de laboratoire. Que faut-il en effet pour les préparer, de la force motrice, de la vapeur, des appareils à distiller, des pompes à vide, etc., en un mot des appareils de laboratoire. Le secret de leur préparation ne dépend pas en général d'une question mécanique, mais plutôt de la nature des réactions utilisées pour les obtenir. Aussi nous sommes-nous spécialement attachés à indiquer ces réactions et la manière de les appliquer.

Nous espérons que les indications résumées dans ce petit livre permettront à toute personne ayant l'habitude du laboratoire de préparer les plus importants et les plus récents des produits pharmaceutiques.

P. CARRÉ.

1^{er} Janvier 1909.

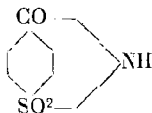
ERRATA

Page 18; ligne 20; *au lieu de* : ortho-aminosalicylique; *lire* : méta-aminosalicylique.

Page 23; ligne 11; *au lieu de* : anilide; *lire* : aniline.

Page 26; ligne 27; *au lieu de* : diodoéthylène; *lire* : diiodoéthylène.

Page 37; Rectifier la dernière formule suivant :



Page 45; ligne 13; *au lieu de* : les du codex; *lire* : du codex.

Page 73; ligne 14; *au lieu de* : staphylocoques; *lire* : staphylocoques.

Page 83; ligne 9, *au lieu de* : Saint-Allyre; calcaires comme celles de Saint-Galmier; *lire* : Saint-Galmier; calcaires comme celles de Saint-Allyre.

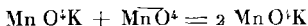
Page 83; ligne 29, *au lieu de* : Sautenay; *lire* : Santenay, Vittel,

Page 105; ligne 17; *au lieu de* : charpie boriquée, *lire* : gaze boriquée.

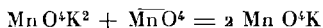
Page 116; ligne 6; *au lieu de* : pilules; *lire* : granules.

Page 169; ligne 8; *au lieu de* : plus solubles; *lire* : moins solubles.

Page 170; ligne 4; *au lieu de* :



lire :



Page 172; ligne 1; *au lieu de* : flegmoneuse; *lire* : phlegmoneuse.

Page 174; ligne 25; *au lieu de* ; phénosulfate; *lire* : phénol-sulfate.

Page 177; ligne 15; *au lieu de* : car ils sont très déliquescents, *lire* : car ces produits sont très déliquescents.

Page 177; ligne 17; *au lieu de* : incolores; *lire* : incolores,

Page 178; ligne 24; *au lieu de* : bisulfite; *lire* : bisulfate.

Page 180; ligne 30; *au lieu de* : épuimoléculaires; *lire* : équi-moléculaires.

Page 212; ligne 3; *au lieu de* : naphtylsulfurique; *lire* : naphtyl-sulfurique.

Page 212; ligne 6; *au lieu de* : phénolsufonate; *lire* : phénol-sulfonate.

Page 225; ligne 23; *au lieu de* : acool; *lire* : alcool.

Page 246; ligne 21; *au lieu de* : lenicets; *lire* : lenicet.

Page 254; ligne 30; *au lieu de* : ongent; *lire* : onguent.

Page 257; ligne 9; *au lieu de* ; dissous; *lire* : dissoute.

Page 258; ligne 4; *au lieu de* : mois de mai; *lire* : mois de mars.

Page 277; ligne 10; *au lieu de* : pondre bleue; *lire* : poudre verte.

Page 294; ligne 12; *au lieu de* : on dilue à 10 litres, 1 kgr. 4; *lire* : on dilue à 10 litres 1 kgr. 4.

Page 295; ligne 27; *au lieu de* : Siah; *lire* : Stahl.

Page 302; ligne 15; *au lieu de* : variable²; *lire* : variable.

Page 318; ligne 32; *au lieu de* : Pillules; *lire* : Pilules.

Page 350; ligne 17; *au lieu de* : Arzneimitelsynthèse; *lire* : Arzneimittelsynthese.

LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES INDUSTRIELS

INTRODUCTION

L'industrie pharmaceutique s'occupe :

1° De la préparation et de la purification d'un grand nombre de produits chimiques.

2° De l'extraction des principes actifs des plantes et des animaux.

3° De la préparation d'un certain nombre de médicaments officinaux, et de la préparation des sérums.

Après avoir examiné quel est le rôle du chimiste dans l'industrie pharmaceutique, ainsi que les points de repère pouvant le guider dans ses recherches, nous indiquerons très rapidement la façon de préparer les principales formes médicamenteuses, cette opération étant plutôt le rôle du pharmacien que celui de l'industriel; puis nous dirons quelques mots de la préparation des sérums.

Dans ce premier volume, nous étudierons ensuite la fabrication des produits chimiques minéraux employés en médecine; un second volume comprendra la fabrica-

tion des produits organiques, et l'extraction des principes actifs des plantes et des animaux.

I

DU RÔLE DU CHIMISTE
DANS L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE.
RELATIONS ENTRE LA CONSTITUTION
DES COMPOSÉS CHIMIQUES ET LEURS PROPRIÉTÉS
PHYSIOLOGIQUES.

Le nombre des produits chimiques utilisés en médecine s'accroît de jour en jour. Parmi ces innombrables composés, beaucoup n'ont eu que des propriétés curatives éphémères, qui paraissent provenir plutôt d'une habile réclame que d'une action réelle. Pour d'autres, cette action est encore discutée, et le nombre de composés qui possèdent une véritable utilité médicale est relativement restreint. Nous nous occuperons presque uniquement de ces derniers.

Le développement de l'industrie pharmaceutique est fort différent suivant les états. Nous devons reconnaître que l'industrie pharmaceutique allemande a pris une grosse avance sur l'industrie similaire des autres nations. Les causes de notre retard ont été exposées par M. Haller¹ dans l'introduction à son livre « sur l'industrie chimique ». Depuis, les fabricants français ont essayé de profiter de ces avertissements; quelques-uns se sont entourés de chimistes pour donner un nouvel essor à une usine souvent routinière.

Dans cette industrie, le rôle du chimiste est en effet

des plus importants, et celui-ci peut contribuer beaucoup plus que l'ingénieur à sa prospérité. Que faut-il en effet pour préparer des produits pharmaceutiques, de la force motrice, de la vapeur, des appareils à distiller et à rectifier, des pompes à vide, en un mot des appareils de laboratoire ? C'est au chimiste que revient la surveillance des manipulations ; c'est sur ses connaissances théoriques que repose le rétablissement d'une fabrication détournée de son cours normal. N'est-ce pas aussi sur l'esprit d'invention du chimiste qu'il faut compter pour doter l'usine de découvertes nouvelles, et aussi pour soutenir la lutte contre les concurrents, en améliorant d'une façon constante les fabrications qui lui sont confiées ?

Il suffit de rappeler l'histoire de quelques produits pharmaceutiques bien connus pour se rendre compte de ce rôle important du chimiste. La quinine, qui se vendait 800 à 1 000 francs le kilogramme il y a 40 à 50 ans, vaut maintenant 28 à 30 francs. L'antipyrine, la saccharine, etc., sont également devenues moins chères.

Les essais tentés par le chimiste pour reproduire synthétiquement et économiquement les principes actifs des plantes, bien que peu couronnés de succès jusqu'à présent, ont souvent amené la découverte de produits nouveaux fort intéressants, en particulier dans les groupes pyridiques, quinoléiques et pyrazoliques.

L'extraction des principes actifs des organes animaux vient d'apporter au chimiste une source nouvelle d'activité. Ce sujet, encore peu exploré, a déjà fourni quelques résultats intéressants ; il a permis en effet de retirer des vieilles préparations opothérapiques, qui semblent acquérir une importance nouvelle, un certain nombre

de substances fort intéressantes, comme l'adrénaline, dont les propriétés astringentes sont bien connues.

Les efforts constants du chimiste fournissent à la médecine des ressources de plus en plus variées. Ne peut-on pas dire aujourd'hui que grâce aux propriétés anesthésiques, hypnotiques, antithermiques de certains composés chimiques, il devient presque possible de supprimer la douleur chez le malade, et de réaliser facilement toute opération chirurgicale ? N'est-ce pas là un résultat dont le chimiste puisse être fier ?

Mais, quel sera le guide du chimiste dans ces recherches, et de quel côté dirigera-t-il ses travaux en vue de la préparation d'un composé d'action physiologique déterminée ? Existe-t-il, comme pour les matières colorantes, des groupements susceptibles de communiquer à un noyau des propriétés médicinales déterminées ? On parle couramment en pharmacologie chimique de groupes cryophores, anesthésiophores, toxophores et même ekkoprotikophores ou purgatifs ; car on sait que les groupes phénol, amine, aminoacide aromatique, etc., sont susceptibles de donner à un carbure cyclique azoté ou non, des propriétés antiseptiques, antipyrétiques ou anesthésiques. Mais ces rapports, entre la constitution des composés chimiques et leurs propriétés physiologiques, sont beaucoup moins précis que les analogies rencontrées dans la série des matières colorantes.

Les études faites jusqu'à présent sur ce sujet, aussi bien au point de vue minéral qu'au point de vue organique, sont suffisamment importantes pour que nous en donnions ici un court aperçu. Nous verrons tout d'abord les propriétés physiologiques des composés minéraux, puis celles des principales fonctions des corps organiques.

1° De l'action physiologique des composés minéraux. — En 1839, Blake¹ montrait que l'action des différentes solutions salines introduites dans le sang dépend surtout de leur radical électro-positif et peu ou point du radical acide. Plus tard, il indique que les métaux peuvent se grouper en séries isomorphes, dans lesquelles les éléments ont en général des propriétés physiologiques d'autant plus actives que leurs poids atomiques sont plus élevés.

Laufener¹ montre aussi que l'action antiépileptique des bromures alcalins est proportionnelle aux poids atomiques des métaux alcalins; les bromures de cæsium et de rubidium sont plus actifs que les bromures de sodium et de potassium.

Des remarques analogues peuvent être faites pour les métalloïdes qui se rangent dans une même série, comme le chlore, le brome et l'iode, pour lesquels l'action physiologique diminue avec le poids atomique. Bouchardat¹ et Stewart Cooper montrent en effet que les iodures sont plus toxiques que les bromures, tandis que les chlorures sont peu ou point toxiques; mais il n'y a là rien de général, car les fluorures sont plus toxiques que les iodures. Des différences semblables se retrouvent chez les éléments divalents; les composés du sélénium sont plus toxiques que ceux du soufre.

Rapprochant ces faits de ce que les éléments faisant partie d'un groupe isomorphe ont des spectres semblables, Blake en avait conclu que les actions physiologiques des éléments sont en rapport intime avec leurs vibrations intramoléculaires. Le spectre d'absorption de l'azote qui indique une grande activité optique de cet élément, correspondrait à sa grande activité physiologique.

Il ressort en outre des recherches de Blake que l'action physiologique d'un élément est aussi en rapport avec sa valence, et que plus celle-ci est élevée, plus grand sera le nombre des organes affectés par cet élément. Ces différences sont très nettes dans le cas des sels ferreux et ferriques; les sels ferreux n'affectent pas les capillaires des poumons, les sels ferriques provoquent leur contraction; les sels ferreux retardent la coagulation du sang, tandis que les sels ferriques l'accélèrent; les sels ferriques agissent sur le cœur plus activement que les sels ferreux; les sels ferriques sont 30 fois plus toxiques que les sels ferreux. On rencontre des différences analogues pour des éléments de nature différente; c'est ainsi que les sels des éléments monovalents injectés dans la circulation provoquent la contraction des capillaires du poumon, tandis que les sels des éléments di- tri- et tétravalents n'ont pas d'action sensible.

D'autre part, les recherches de Binet¹ et de Richet¹ montrent qu'il est assez difficile, sinon impossible, d'établir une relation entre l'action physiologique des éléments et leurs poids atomiques; et qu'en particulier la toxicité n'est généralement pas proportionnelle aux poids atomiques. Binet donne les chiffres suivants (pour une toxicité 1 du strontium):

	Poids atomique	Toxicité
Sodium	23	0
Strontium	87,5	1
Magnésium	24	2,5
Calcium	40	3
Baryum	137	5
Potassium	39	7
Lithium	7	10

Cette toxicité dépend en outre de la combinaison

dans laquelle se trouve engagé le métal. Les nitrates sont en général plus toxiques que les chlorures.

Binet, comparant l'action des sels alcalins et des sels alcalino terreux, trouve en outre qu'à côté d'actions semblables se placent des actions particulières qui rendent difficile une comparaison générale.

Richet pense que plus un corps est soluble, moins il est toxique, grâce à la facilité avec laquelle il peut se diffuser dans le protoplasma.

Cependant, Blake² et Rabuteau¹ confirment l'existence d'une certaine dépendance de la toxicité des éléments avec leurs poids atomiques. Blake range les métaux d'après leurs toxicités dans l'ordre suivant : Or, Fer (au maximum), Cérium (sels de protoxyde), Aluminium, Didyme, Glucinium, Palladium, Lanthane, Argent, Thorium, Platine, Cérium (sels de peroxyde), Baryum, Cadmium, Plomb, Rubidium, Cuivre, Cobalt, Nickel, Zinc, Fer (au minimum), Strontium, Calcium, Magnésium, Lithium.

D'après Blake, la toxicité des éléments n'est pas en rapport avec leurs poids atomiques, d'une manière générale, mais seulement dans certains groupes isomorphes qu'il range ainsi :

	Poids atomique.	Dose mortelle par kgr.
Lithium	7	1,2
Rubidium.	85	0,12
Cæsium	133	0,12
Argent.	108	0,028
Or.	196	0,003
Glucinium	9	0,023
Aluminium.	27	0,007
Fer (maximum)	56	0,004
Yttrium	90	0,004
Cérium (protoxyde)	140	0,005

	Poids atomique	Dose mortelle par kgr.
{ Magnésium	24	0,97
{ Fer (minimum)	56	0,32
{ Nickel	58	0,18
{ Cobalt	58	0,17
{ Cuivre	63	0,17
{ Zinc	65	0,18
{ Cadmium	112	0,085
{ Calcium	40	0,50
{ Strontium	87	0,38
{ Baryum	136	0,08
{ Cérium (peroxyde)	140	0,062
{ Thorium	231	0,034
{ Lanthane	139	0,025
{ Didyme	147	0,017
{ Palladium	106	0,008
{ Platine	195	0,027
Plomb	200	0,110

Pour les métalloïdes, Blake ne trouve aucun rapport entre la toxicité et les poids atomiques de ces éléments.

Botkin'schen¹, dans ses recherches sur les propriétés physiologiques des métaux alcalins, cherche un rapport entre ces propriétés et les groupements périodiques de Mendelejeff. Il est conduit à séparer les métaux alcalins en deux groupes : Lithium, Potassium, Cæsium et Rubidium, d'une part; Sodium, d'autre part; on sait en effet que les sels de sodium sont inoffensifs, tandis qu'il n'en est pas de même des sels de potassium et même de lithium qui paraissent agir sur le cœur. On trouve que la toxicité croît du potassium, au rubidium et au cæsium, mais que celle du potassium est plus faible que celle du lithium, et paraît constituer une exception à la règle que l'auteur veut démontrer; cette exception peut n'être qu'apparente si l'on se rappelle que le lithium, le glucinium et

quelques autres métaux légers des groupes I, II et III, peuvent d'après Mendelejeff être regardés comme éléments typiques. Le système de Mendelejeff, dans lequel le sodium forme un sous-groupe particulier, ainsi que le lithium, pourrait donc nous donner un aperçu sur les rapports des propriétés physiologiques des éléments.

Schmiedberg¹ fait remarquer que, dans l'action des sels, il faut distinguer l'action du sel lui-même et l'action de ses ions ; cette action est variable avec les animaux, les organes et les tissus. Une faible quantité de certains ions peut agir comme antitoxique sur d'autres ions. Ainsi, une solution de sel marin pur, de même concentration que l'eau de mer, se montre toxique pour les œufs des animaux marins ; cette toxicité peut être neutralisée par une trace des ions Pb ou Zn. Une faible quantité d'un ion divalent et une quantité plus faible encore d'un ion trivalent peut détruire la toxicité d'un ion monovalent. Réciproquement, la toxicité d'un ion divalent peut être neutralisée par une quantité relativement grande d'un ion monovalent (Lœb¹).

Cette conception paraît justifiée par différentes observations, notamment par celles de Krönig et Paul¹, qui ont montré que les composés minéraux sont des antiseptiques peu actifs lorsque la concentration de leurs ions est faible, ou lorsque le métal fait partie d'un ion complexe. Dreser¹ montrait d'autre part que la toxicité des sels de mercure ne dépend pas tant de la quantité du sel dissous que du degré de dissociation de la solution ; le cyanure de mercure, le sulfocyanate sont des antiseptiques moins énergiques que le sublimé ; l'hyposulfite double de potassium et de mercure est sans action, car c'est un sel complexe qui se trouve dissocié en ion K et

en ion complexe S^2O^3Hg . La solution d'un sel métallique dans un solvant organique est sans action sur les bactériens; on sait que la dissociation électrolytique est alors faible ou nulle.

Hofmeister¹, avait depuis longtemps reconnu que les propriétés purgatives des sels sont en rapport avec leur pouvoir de précipitation de l'albumine. Or, la propriété de coaguler l'albumine est une propriété des cathions; on doit rapprocher de ce fait les propriétés purgatives des sels alcalins. Les cathions des métaux lourds, qui, en solution diluée, coagulent l'albumine, sont aussi des purgatifs énergiques, ils provoquent même une inflammation intestinale. Si l'on range les ions alcalins d'après le degré de leur action sur la précipitation de l'albumine on trouve que cette action croît dans l'ordre Am, K, Na, Li. Le pouvoir inverse des anions croît du sulfate au tartrate, acétate, chlorure, nitrate, bromure et iodure. D'après W. Pauli¹, les ions métalliques ont une action irritante et excitante, tandis que les ions acides ont une action sédative et diminuent la pression sanguine.

Les propriétés physiologiques d'un sel dépendent donc non seulement de ses propriétés personnelles, mais aussi de celles de ses dissolutions; elles dépendent non seulement de l'ion métal, mais aussi de l'anion et de la partie non dissociée. Pour les acides le pouvoir antimicrobien est en général en rapport avec le degré de dissociation de l'acide. Pour les bases cette action est aussi en rapport avec la proportion de l'ion OH libre. On trouve aussi que l'ion H est plus toxique que l'ion OH.

On voit par ce qui précède combien sont complexes les rapports des propriétés physiologiques des éléments minéraux avec leur propriétés chimiques et physico-

chimiques. Cette complexité est encore accrue par la variation de ces propriétés avec la nature de la combinaison dans laquelle l'élément se trouve engagé. C'est ainsi que les orthophosphates ne sont pas toxiques, tandis que les métaphosphates et les pyrophosphates, et plus particulièrement ces derniers se montrent toxiques en injections sous-cutanées. Le platinocyanure de sodium n'est pas toxique comme les sels de platine et se retrouve inaltéré dans l'urine. Dans les arsines, les stibines et les phosphines, l'arsenic, l'antimoine et le phosphore ne possèdent plus les propriétés de ces éléments, mais paraissent jouer un rôle analogue à celui de l'azote indifférent, dans les amines et les ammoniums; l'action des iodures de tétréthylphosphonium, de méthyltriéthylstibonium et de tétréthylarsonium est voisine de celle des ammoniums et du curare, en ce sens qu'ils provoquent une paralysie des centres moteurs.

Il serait donc prématuré de chercher à prévoir l'action physiologique d'un composé minéral d'après sa nature chimique. Aussi, doit-on toujours, par des expériences rigoureuses, contrôler les propriétés physiologiques de toute substance destinée aux usages médicaux. Néanmoins, on ne saurait nier complètement l'utilité des indications que nous possédons déjà, et l'on doit continuer d'approfondir ces points de repère.

2° De l'action des différentes fonctions des composés organiques. — Pendant longtemps, la découverte des propriétés physiologiques des composés organiques fut l'effet d'un heureux hasard. C'est ainsi que Baumann découvrait le sulfonal sans soupçonner ses propriétés hypnotiques; que la constitution de

L'antipyrine fut connue bien après son entrée dans la thérapeutique, et que les propriétés purgatives de la phtaléine du phénol étaient découvertes d'une façon fort curieuse qui mérite d'être rappelée. Le gouvernement autrichien, désirant reconnaître un vin après les diverses transformations industrielles et commerciales qu'il pouvait subir, l'avait marqué par l'addition de phtaléine du phénol, qui, on le sait, donne avec les alcalis une belle coloration rouge. Il avait eu la précaution de constater la non-toxicité de cette substance sur les animaux, mais les consommateurs n'en subirent pas moins un léger malaise qui amena la découverte de propriétés jusqu'alors inconnues à la phtaléine. Celle-ci, en effet, purge à la dose de 1 gr. 5 environ, et l'on peut en absorber jusqu'à 15 gr. sans inconvénient.

Depuis, nos connaissances sur les propriétés physiologiques des divers groupements organiques ont fait quelques progrès, et, si elles ne permettent pas encore des déductions aussi fructueuses que celles qui peuvent être faites dans la série des matières colorantes, elles ont parfois permis la découverte de produits fort intéressants. C'est en accumulant dans une même molécule les groupements dits anesthésiques que Fourné et Tiffeneau¹ préparaient la stovaïne; c'est en essayant de réaliser la synthèse d'un composé de constitution semblable à la constitution probable de la morphine que Vahlen¹ obtenait l'épiopsine.

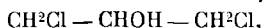
Il est donc intéressant de connaître les principales propriétés physiologiques reconnues jusqu'à présent aux différentes fonctions organiques.

1° *Carbures*. — Richardson¹ a montré que les carbures gras possèdent, en inhalations, une action hyp-

notique qui augmente du méthane au pentane. Curci¹ constate une action analogue des carbures gras et des carbures aromatiques; le benzène tend à paralyser les centres nerveux; le naphthalène ralentit la respiration.

L'introduction d'un radical phényle dans un composé gras est particulièrement importante, car elle en modifie toujours profondément l'action physiologique. C'est ainsi que le phénylglyocolle, $C^6H^5 - NH - CH^2 - CO^2H$, est très toxique, tandis que le glyocolle, $NH^2 - CH^2 - CO^2H$, ne l'est pas. Le pouvoir antiseptique des acides gras est, en général, en raison inverse de leur poids moléculaire; c'est l'inverse qui se produit après l'introduction dans leur molécule d'un radical phényle; l'acide phénylbutyrique est plus antiseptique que l'acide phénylacétique.

2° *Dérivés halogénés.* — L'introduction croissante d'éléments halogènes dans la molécule des composés de la série grasse augmente, en général, leur action narcotique, ainsi que leur toxicité. Ainsi, le chloroforme, $CHCl^3$, est plus toxique que le chlorure de méthylène, CH^2Cl^2 , et le tétrachlorure de carbone, CCl^4 , est encore plus dangereux. La monochlorhydrine de la glycérine, $CH^2Cl - CHOH - CH^2OH$, est moins toxique que la dichlorhydrine,



et celle-ci moins toxique que la trichlorhydrine, $CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$ (Marshall et Heath¹).

Pour les acides halogénés, ce paraît être l'inverse; l'acide trichloracétique, $CCl^3 - CO^2H$, est moins toxique que l'acide monochloracétique, $CH^2Cl - CO^2H$, (Frese¹), mais sa causticité est plus grande.

Une propriété générale des dérivés chlorés est de diminuer la pression du sang. Liebreich¹ avait émis l'opinion que tous les corps renfermant le groupement CCl^3 sont hypnotiques, parce qu'ils se décomposent dans l'organisme avec formation de chloroforme CHCl^3 , mais cela ne paraît pas très exact, car le méthylchloroforme, $\text{CH}^3 - \text{CCl}^3$, qui est un bon anesthésique, ne donne pas de chloroforme quand on le décompose par les alcalis, ni aucun autre produit doué de propriétés anesthésiques.

L'introduction du chlore et du brome dans le noyau benzénique exalte, en général, les propriétés des autres groupements. Le chlorure de phényle, $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$, affecte la moelle épinière, plus que le benzène, C^6H^6 . Les chlorophénols, $\text{C}^6\text{H}^4.\text{Cl}.\text{OH}$, sont des antiseptiques plus énergiques que le phénol.

Les combinaisons iodées se distinguent légèrement des autres composés halogénés, en ce qu'elles sont en général plus antiseptiques et moins anesthésiques. Cette action est différente suivant que l'iode est introduit dans le noyau ou dans la chaîne latérale; introduit dans la chaîne latérale il augmente la toxicité, tandis que dans le noyau il forme des composés très stables qui ne sont pas détruits dans l'organisme.

L'introduction des halogènes dans une molécule organique en augmente généralement la toxicité. Dans le cas de la caféine, cependant, la toxicité se trouve diminuée.

3° *Dérivés hydroxylés.* — Les alcools monovalents de la série grasse agissent sur le système nerveux et plus particulièrement sur le cerveau, leur activité croît avec le poids moléculaire et la température d'ébullition.

Picaud¹ a montré que si l'on représente par τ la toxicité de l'alcool éthylique, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{OH}$, pour les poissons, on trouve :

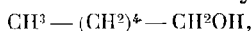
Pour l'alcool méthylique	$\text{H—CH}^2\text{OH}$	23
— propylique	$\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$	2
— butylique	$\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$	3
— amylique	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OH}$	10

Hemmerter¹ trouve que les toxicités de ces mêmes alcools sont proportionnelles aux nombres : 19, (CH^3OH); 17, ($\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$); 79, ($\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$); 161, ($\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$); 323, ($\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OH}$).

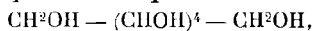
Dans une série isomère, l'activité est d'autant plus grande que la chaîne est plus longue; l'alcool butylique normal est plus toxique que l'alcool isobutylique. Cette activité varie encore suivant que l'alcool est primaire, secondaire ou tertiaire. Mering¹ a montré que l'action narcotique des alcools primaires est inférieure à celle des alcools secondaires, et que cette action est encore plus faible pour les alcools tertiaires.

L'action excitante sur le cerveau varie dans le même sens. L'action narcotique des pinacones, $(\text{R})^2\text{:C(OH)—C(OH):R}^2$, croît généralement avec le nombre d'atomes de carbone renfermés dans la molécule.

L'introduction de nouveaux oxhydriles dans la molécule des alcools gras atténue leur action, et en augmente le pouvoir sucrant. L'alcool hexylique,



est un narcotique, tandis que la mannite,



est presque un aliment.

La glycérine, $\text{CH}^2\text{OH—CHOH—CH}^2\text{OH}$, est inoffensive, tandis que l'alcool propylique, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$,

est un toxique assez énergique. La glycérine et ses homologues, l'érythrite, la mannite, possèdent déjà une légère saveur sucrée, qui augmente avec le nombre d'oxhydriles. Cependant le glucose, $\text{C}_6\text{H}^{12}\text{O}_6 - (\text{CHOH})^4 - \text{CHO}$, est plus sucré que la mannite, ce qui semble indiquer une influence du groupement aldéhydique sur le pouvoir sucrant ; d'autre part, les bioses qui ne renferment plus de groupement aldéhydique sont plus sucrés que le glucose et que le lévulose, et les bioses réducteurs (maltose, sucre de lait) sont moins sucrés que le sucre de canne. Il est donc difficile d'établir une relation générale entre le pouvoir sucrant et la constitution de ces composés hydroxylés, et cela d'autant plus que nous rencontrerons des substances comme la saccharine et la dulcine, de constitutions très différentes, qui possèdent un pouvoir sucrant beaucoup plus considérable.

L'influence des oxhydriles sur les propriétés des noyaux aromatiques dépend non seulement du nombre d'oxhydriles introduit, mais aussi de l'arrangement et de la grandeur de la molécule. L'hydroquinone, la résorcine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^2$... sont moins caustiques que le phénol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. L'action de l'hydroquinone, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^2_{1,4}$, est moindre que celles de la pyrocatechine $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^2_{1,2}$ et de la résorcine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^2_{1,3}$; (Prévost et Binet ¹).

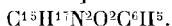
Le groupe OH phénolique donne toujours à un carbure des propriétés antiseptiques.

L'introduction d'un oxhydrile étherifié ou non dans la molécule des alcaloïdes en modifie profondément les propriétés. L'oxycaféine ne possède plus les propriétés de la caféine. La quinine, qui possède un groupement méthoxy, O.CH_3 , en para dans le reste quinoléique, est

un fébrifuge beaucoup plus efficace que la cinchonine qui n'en possède pas. La brucine,



est 40 fois moins active que la strychnine,



L'action toxique d'un grand nombre de composés hydroxylés peut être atténuée et même annulée, par le remplacement de l'hydrogène du groupement OH au moyen d'un radical sulfurique. Le phénol est toxique, tandis que son éther sulfurique, $C^6H^5OSO^3H$, ne l'est pas. La morphine, $C^{17}H^{17}NO(OH)^2$, transformée en éther sulfurique, $C^{17}H^{17}NO(OH)(OSO^3H)$, perd ses propriétés hypnotiques et peut sans danger être donnée à la dose de 5 gr.

4° *Dérivés acides.* — L'introduction d'une fonction acide, ou d'un radical acide, dans une molécule organique peut, suivant le cas, exalter ou amoindrir ses propriétés physiologiques. D'après Fodera¹, la propriété spécifique du carboxyle, CO^2H , est une action paralysante du cerveau.

Les acides monobasiques de la série grasse, sauf l'acide formique, sont rarement toxiques. Parmi les acides bibasiques, les acides oxalique et malonique sont plus toxiques que leurs homologues supérieurs. O. Lœw¹ explique la toxicité de l'acide oxalique pour les plantes par la formation dans les cellules d'oxalate de calcium insoluble; et si l'acide malonique se montre plus toxique que ses homologues, cela tient sans doute à sa facile transformation en acide acétique.

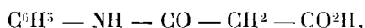
La présence d'un carboxyle dans un noyau aromatique est particulièrement intéressante en ce sens que les composés correspondants sont relativement peu toxiques. Le naphthalène, $C^{10}H^8$, est toxique à haute dose, tandis

que l'acide naphthalène-carbonique, $C^{10}H - CO^2H$, est inoffensif et passe inaltéré dans l'organisme. Le phénol est très toxique, tandis que les acides oxybenzoïques le sont beaucoup moins; l'acide salicylique ou acide orthooxybenzoïque, $C^6H^1(OH)_1(CO^2H)_2$, peut encore être supporté à la dose de 4 à 6 gr. Le pyrogallol, $C^6H^3(OH)^3_{1,2,3}$, est fortement toxique, tandis que l'acide gallique, $C^6H^2(OH)^3_{1,2,3}(CO^2H)_3$, ne l'est pas et possède des propriétés antiseptiques et antipyrétiques. D'une manière générale les carbures aromatiques et les phénols deviennent moins toxiques par l'introduction d'un carboxyle dans leurs molécules.

Les amines aromatiques perdent également une partie de leur toxicité par la présence d'un carboxyle (Nencki et Boutmy¹).

L'aniline $C^6H^5NH^2$, est très toxique, tandis que l'acide méta-aminobenzoïque $C^6H^1(NH^2)_1(CO^2H)_3$, peut être supporté à la dose de 5 gr. Un changement analogue peut s'observer à la suite de l'introduction d'un oxhydrile acide. L'ortho-aminophénol, $C^6H^4(NH^2)_1(OH)_2$, est aussi moins toxique que l'aniline. Les acides ortho-aminosalicylique $C^6H^3(OH)_1(CO^2H)_2(NH^2)_3$, et para-aminosalicylique, $C^6H^3(OH)_1(CO^2H)_2(NH^2)_4$, sont presque inoffensifs.

Cette influence atténuante du groupement CO^2H se retrouve dans un grand nombre d'autres exemples. Tandis que l'acétanilide, $C^6H^5 - NH - CO - CH^3$, est fortement antipyrétique, la malonylanilide,



est inactive, même à la dose de 6 gr., et traverse l'organisme inaltérée. La phénacétine, $C^6H^1(OC^2H^5)_1(NH-CO-CH^3)_2$, est un analgésique tandis que l'acide phénacétine carboni-

que, $C^6H^4(OC^2H^5)_1(NH—CO—CH^2—CO^2H)_2$, est sans action; cette influence paraît bien spécifique du CO^2H , car la substitution du même hydrogène par un groupement NH^2 donne une substance active, le phénocolle, $C^6H^4(OC^2H^5)_1(NH—CO—CH^2—NH^2)_2$. Si, dans la phényldiméthylpyrazolone (antipyrine), on remplace un groupe méthyle par un groupe CO^2H , on obtient un acide phénylméthylpyrazolcarbonique, moins toxique, mais ne possédant aucune action antithermique.

La toxicité des composés cycliques est également diminuée par l'introduction dans leur molécule d'un groupement sulfonique, SO^3H . Les acides phénolsulfoniques, $C^6H^4(OH)(SO^3H)$, sont moins toxiques que le phénol. Le dinitronaphtol qui est toxique devient presque inoffensif par sulfonation; il en est de même de beaucoup de dérivés nitrés (Cazeneuve et Arloing¹).

La sulfonation des composés cycliques peut être utilisée de préférence à l'introduction d'un groupement carboxyle, pour solubiliser certaines substances; la modification des propriétés physiologiques qui résultent de la sulfonation est en effet moins prononcée..

Il est également intéressant de voir l'effet produit par l'introduction d'un radical acide. L'acidylation des composés organiques en diminue souvent la toxicité sans en changer le caractère physiologique; car le produit se trouve hydrolysé dans l'organisme en régénérant les composants; ceci peut ne plus être vrai si l'on introduit deux radicaux acides, car l'hydrolyse ne porte souvent que sur l'un d'eux. La résistance et la solubilité de ces composés est variable avec le radical acide introduit. Les dérivés lactiques sont les plus solubles; les dérivés acétiques se dissolvent plus difficilement, puis viennent les

dérivés benzoïques et enfin les dérivés salicyliques; ces derniers se dédoublent difficilement dans l'organisme, aussi sont-ils moins efficaces, telle la salicylphénétidine.

L'éthérisation, par un radical acide, des oxhydriles qui se trouvent dans la molécule des alcaloïdes, en modifie profondément les propriétés. La méthylecgonine ne possède pas de propriétés anesthésiques, tandis que son dérivé benzoylé (cocaïne) est un anesthésique puissant. D'après Filehne¹, la tropine et d'autres alcaloïdes peuvent acquérir des propriétés analogues à la cocaïne par l'introduction d'un radical benzoyle $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$. Cosh et Dunstan¹ ont montré que la grande toxicité de l'aconitine était en rapport étroit avec la présence des groupes acétyle et benzoyle.

La diacétylmorphine possède une action semblable à celle de la codéine.

5° *Dérivés aldéhydiques.* — L'action des aldéhydes sur l'organisme paraît être en rapport étroit avec leur facilité de réaction.

Cette action dépend en outre de leur degré de polymérisation; le trioxyméthylène est beaucoup moins actif que l'aldéhyde formique; la paraldéhyde exige une dose trois fois plus élevée que l'aldéhyde ordinaire pour produire une action anesthésique semblable (Coppola¹).

En général, l'aldolisation, ainsi que l'introduction d'un oxhydrile dans la molécule des aldéhydes diminue leur activité physiologique. Le glyoxal, $\text{CHO}-\text{CHO}$, est très toxique et tue un chien de 7 kilogrammes à la dose de 0 gr. 2 (Pohl¹), tandis que l'aldéhyde glycolyque, $\text{CHO}-\text{CH}^2\text{OH}$, tue seulement un lapin à la dose de 10 grammes (P. Mayer¹).

Quant aux aldéhydes aromatiques, grâce à la facilité

avec laquelle elles se transforment en acides, et grâce à la stabilité du noyau aromatique, leur action se ramène généralement à celle des acides correspondants.

Les aldéhydes sont du reste peu employés en médecine, si ce n'est l'aldéhyde formique dont les propriétés antiseptiques sont bien connues, et le chloral qui est utilisé comme hypnotique.

6° *Dérivés cétoniques.* — Les acétones sont en général des narcotiques, et provoquent une diminution de la pression artérielle.

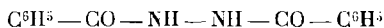
D'après Albanese et Parabini¹, toutes les cétones ont une action semblable, qui, d'après Lewin¹, croît avec le poids moléculaire. Mais cette action paraît plutôt dépendre des radicaux alcooliques reliés à la fonction cétone. C'est ainsi que l'acétone ordinaire, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, provoque un état d'ivresse et affecte le cœur, tandis que la diéthylcétone, $\text{C}^2\text{H}_5\text{—CO—C}^2\text{H}_5$, est un hypnotique qui n'agit pas sur le cœur, et que la dipropylcétone, $\text{C}^3\text{H}_7\text{—CO—C}^3\text{H}_7$, est un hypnotique plus faible que le précédent. L'action hypnotique paraît donc être corrélative de la présence du radical éthylique C^2H_5 , ainsi qu'on le remarque aussi dans la série du sulfonal. Il en est de même dans la série aromatique ; la benzophénone, $\text{C}^6\text{H}_5\text{—CO—C}^6\text{H}_5$, et l'acétophénone, $\text{C}^6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$, sont des hypnotiques plus faibles que les cétones grasses, tandis que l'éthylphénylcétone, $\text{C}^6\text{H}_5\text{—CO—C}^2\text{H}_5$, se montre presque aussi active que ces dernières.

On peut d'ailleurs rencontrer dans une même série des propriétés fort différentes. Parmi les cétones grasses la méthylnonylcétone, $\text{CH}_3\text{—CO—(CH}_2\text{)}^8\text{—CH}_3$, est la seule qui possède des propriétés aphrodisiaques.

7° *Dérivés azotés basiques.* — Les propriétés physiologiques des substances azotées dépendent en grande partie du reste non azoté de la molécule, du mode de liaison de l'azote, de sa valence, ainsi que de la faculté de réaction du groupement azoté.

Le remplacement d'un ou de plusieurs hydrogènes de l'ammoniac, par des radicaux organiques, atténue les propriétés sédatives de l'ammoniac. Si la substitution est faite par des radicaux acides, on obtient généralement des produits inactifs, tels que l'acétamide, $\text{CH}^3\text{—CO.NH}^2$, qui se retrouve inaltérée dans les urines; le glycocole, $\text{NH}^2\text{—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$, l'alanine, $\text{CH}^3\text{—CH(NH}^2\text{)—CO}^2\text{H}$, la leucine $(\text{CH}^3)^2\text{=CH—CH}^2\text{—CH(NH}^2\text{)—CO}^2\text{H}$, appartiennent à une série de corps qui peuvent être utilisés comme aliments. Cependant l'acide carbamique, $\text{NH}^2\text{—CO—OH}$, est toxique (Nencki²), sans doute par suite de sa forme instable; ses éthers, comme l'uréthane ordinaire, $\text{NH}^2\text{—CO.OC}^2\text{H}^5$, sont des hypnotiques peu toxiques.

L'hydrazine, $\text{NH}^2\text{—NH}^2$, qui est plus toxique que l'ammoniac, perd sa toxicité par l'introduction de radicaux benzoylés; la dibenzoylhydrazine,



est à peu près inoffensive.

Les diamines grasses, comme la tétraméthylènediamine, $\text{NH}^2\text{—(CH}^2\text{)}^4\text{—NH}^2$, et la pentaméthylènediamine, $\text{NH}^2\text{—(CH}^2\text{)}^5\text{—NH}^2$, ne sont pas toxiques.

L'introduction de groupements aminés dans un noyau aromatique en augmente généralement la toxicité. Au contraire des diamines grasses, les diamines aromatiques sont très toxiques, et cette toxicité peut

encore varier avec les positions relatives des groupes aminés, la para-phénylènediamine, $C^6H^4(NH^2)_{1,4}$, est plus active que le dérivé méta, $C^6H^4(NH^2)_{1,3}$ (Dubois et Vignon¹). Nous retrouvons entre l'aniline $C^6H^5-NH^2$, et la phénylhydrazine, $C^6H^5-NH-NH^2$, une différence analogue à celle que nous avons signalée entre l'ammoniac et l'hydrazine, la seconde est plus toxique que la première.

Les propriétés des amines aromatiques peuvent être modifiées d'une façon fort intéressante par l'introduction de radicaux acides. L'acétylation de l'anilide fournit l'acétanilide, $C^6H^5-NH-CO-CH^3$, excellent antipyrétique.

L'introduction de groupements aminés dans les noyaux de la pyridine, du camphre, de la pyrimidine augmente aussi la toxicité des substances correspondantes. La toxicité de l'adénine, ou amino-6-purine, peut se rapprocher de la présence du groupement NH^2 .

On se sert parfois de l'introduction du groupement NH^2 pour permettre la transformation de certains composés en sels solubles. Il est alors préférable d'introduire ce groupement NH^2 sous la forme de glycolle, qui conduit à des substances de moindre toxicité.

Les composés dans lesquels se trouve un azote tertiaire sont peu toxiques. Dans la série de la pyridine, la toxicité augmente à mesure qu'on s'élève dans la série; la pyridine, C^5H^5N , possède l'action la plus faible, puis viennent : la picoline, C^6H^7N , la lutidine, C^7H^9N , la collidine, $C^8H^{11}N$, qui est 6 fois plus active que la pyridine, et la parvoline, $C^9H^{13}N$, 8 fois plus active que la pyridine. Mais si, par réduction, on transforme cet azote tertiaire en un groupement NH , ils deviennent très toxiques.

C'est ainsi que la pipéridine, $C^3H^{11}N$, et la tétrahydroquinoléine, $C^9H^{13}N$, sont beaucoup plus toxiques que la pyridine et que la quinoléine.

Le passage d'un azote tertiaire à l'état pentavalent peut aussi augmenter fortement la toxicité d'une substance azotée. La méthylation de la curine à l'azote transforme une base peu vénéneuse en un composé très toxique.

L'hydroxylamine, NH^2OH , est toxique. Les oximes, $R=N-OH$, sont plus toxiques que les aldéhydes et que les cétones dont elles dérivent (Obermayer et Paschkis¹).

La présence d'un groupe NH , dans la guanidine, $NH=C < \begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}$, et ses dérivés, paraît être en rapport avec leur toxicité. Au contraire de la guanidine, les amidines n'ont pas d'action sensible et traversent l'organisme sans altération (Pommering¹).

8° *Dérivés cyanés ; nitriles et carbylamines.* — D'une manière générale, les nitriles et les cyanures, $R-C \equiv N$, provoquent le coma; les carbylamines, $R-N \equiv C$, paralysent les centres respiratoires.

Les *nitriles*, paraissent être d'autant plus toxiques que leur décomposition dans l'organisme donne plus facilement naissance à l'acide cyanhydrique. La toxicité d'un assez grand nombre de mononitriles a été déterminée par Verbrugge¹; cette toxicité augmente du terme en C^3 au terme en C^4 , pour diminuer ensuite; elle est influencée par le voisinage d'autres fonctions, le nitrile acétylacétique, $CH^3-CO-CH^2-CN$, est plus toxique que les précédents; le voisinage d'un oxyhyrile amoindrit la toxicité du groupe CN .

Les *carbylamines* se montrent aussi fortement toxiques. La méthylcarbylamine, $\text{CH}^3\text{—N}\equiv\text{C}$, qui constitue probablement le venin du crapaud (Gautier et Etard¹), est plus toxique que l'acide cyanhydrique (Calmels¹). L'éthylcarbylamine, $\text{C}^2\text{H}^5\text{—C}\equiv\text{N}$, est 8 fois moins toxique que l'acide cyanhydrique.

9° *Dérivés nitrosés et dérivés nitrés*. — Les propriétés physiologiques des groupements NO et NO² sont différentes suivant qu'ils sont reliés à l'oxygène ou au carbone.

Les *nitrites*, R.O.NO, provoquent en général une diminution de la pression sanguine (Cash et Dunstan²). Cette action croît avec le poids moléculaire et est inversement proportionnelle au nombre de groupements O.N.O. Les nitrites des alcools tertiaires sont plus actifs que les nitrites des alcools secondaires, et ces derniers le sont plus que les nitrites des alcools primaires, sans doute par suite d'une moins grande stabilité.

D'après Lœw, l'action des *nitrites*, R.O.NO², est analogue à celle des nitrites, parce qu'ils sont réduits dans l'organisme à l'état de nitrites et même de composés aminés. Marshall et Haldane¹ ne partagent pas cette manière de voir et trouvent que l'action des nitrites est spécifique du groupement NO² et paraît inversement proportionnelle au nombre de ces groupements. La mannite pentanitrite est moins active que l'érythrite tétranitrite et plus active que la mannite hexanitrite.

Les *dérivés nitrés*, R.NO², de la série grasse sont toxiques; ils tuent les animaux à faible dose en paralysant la respiration. Leur action n'est pas comparable à celle des nitrites.

L'introduction d'un groupement NO^2 dans un noyau cyclique en augmente généralement la toxicité, sauf cependant pour les corps qui possèdent une chaîne latérale dont l'oxydation donne naissance à l'acide paraitrobenzoïque non toxique.

L'action physiologique du groupement NO^2 pourrait au besoin contribuer à l'établissement de la constitution chimique de certains dérivés nitrés. C'est ainsi que les nitramines (pour lesquelles deux formules se trouvent en présence) se comportent sensiblement comme les dérivés nitrés au point de vue physiologique (Stockvis et Spruyt¹).

10° *Dérivés sulfurés.* — La substitution du soufre à l'oxygène dans une fonction organique en augmente souvent la toxicité.

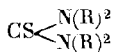
Les *mercaptans*, R—SH , sont plus toxiques que les alcools correspondants, mais moins toxiques que l'hydrogène sulfuré. Ils sont doués d'une odeur repoussante qui croît avec le poids moléculaire. Le butylmercaptan et l'amylmercaptan possèdent l'odeur la plus intense que nous connaissions.

Les *sulfures*, $(\text{R})^2\text{S}$, sont à peu près indifférents au point de vue physiologique, mais les produits qui résultent de la fixation d'un iodure alcoolique, tels que l'iodotriméthylsulfine, $(\text{CH}^3)^3\text{SI}$, sont très toxiques et possèdent une action semblable aux sels de cuivre; les hydrates correspondants, $(\text{CH}^3)^3\text{SOH}$, sont encore plus toxiques.

Les *thioaldéhydes*, R—CHS , sont plus actives que les aldéhydes correspondantes. La trithioaldéhyde, $(\text{CH}^3\text{—CHS})^3$, est plus active que la paraldéhyde; cette dernière possède des propriétés hypnotiques et n'agit

pas sur le cœur, tandis que la trithioaldéhyde, également hypnotique, agit sur le cœur et est fortement toxique (Lusini¹).

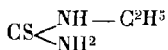
Les thiourées



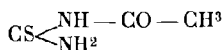
présentent une toxicité très variable suivant les radicaux fixés à l'azote. La thiourée,



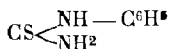
se montre toxique à la dose de 4 grammes par kilogramme d'animal après avoir produit une excitation du pouls et une destruction de la sensibilité. L'éthylthiourée



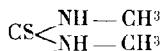
est peu active, tandis que l'acétylthiourée



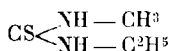
et la phénylthiourée,



sont très toxiques. La symétrie de la molécule paraît avoir une certaine influence; tandis que la diméthylthiourée sym.



et la diéthylthiourée sym. sont à peu près inactives, la méthyléthylthiourée



peut provoquer la mort (Binet²).

Les *thiouréthanes*



se montrent très toxiques et, d'une manière générale, on peut dire que les combinaisons dans lesquelles le soufre fait partie de l'assemblage CS (OR) sont beaucoup plus toxiques que les substances dans lesquelles il fait partie du groupement, CO (SR) (Smith¹).

Les composés dans lesquels le soufre fait partie d'un noyau fermé (thiophène, ichthyol) possèdent, à côté de leurs propriétés antiseptiques et antiparasitaires, une action qui rappelle les propriétés de l'iode.

L'introduction du soufre dans une molécule, avec formation d'une chaîne fermée peut modifier profondément les propriétés d'une substance. La quinoléine, fortement toxique, chauffée avec du soufre, fournit le thioquinanthrène,



qui est inoffensif.

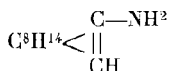
L'introduction, dans une molécule, du soufre sous la forme oxydée lui communique souvent des propriétés tout à fait spéciales. Nous avons déjà vu (dérivés acides) l'action particulière du groupement SO³H. Les sulfones, R—SO²—R, possèdent souvent des propriétés hypno-

tiques, tels les sulfonals dont les usages sont bien connus.

11° *Dérivés non saturés.* — La présence d'une double ou d'une triple liaison dans une molécule organique en augmente généralement la toxicité (Löwe²). Mais il ne faut pas oublier que cette action dépend non seulement de la présence de cette liaison, mais encore de la place qu'elle occupe dans la molécule, et de l'assemblage du reste de la molécule.

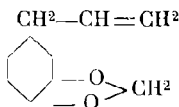
L'alcool allylique, $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$, est beaucoup plus toxique que l'alcool propylique, $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{OH}$ (Miessner¹); tandis que ce dernier produit une légère excitation, le premier accélère la respiration et peut amener la mort. Le diiodacétylène, $\text{CI}=\text{CI}$, et le diiodoéthylène $\text{CHI}=\text{CHI}$, sont extrêmement toxiques, beaucoup plus que l'iodoforme, CHI^3 .

L'isoallylamine, $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}^2$, est très toxique; par contre, l'allylamine, $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{NH}^2$, est inoffensive; la camphylamine,

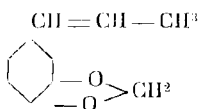


n'est toxique qu'à la dose de 0 gr. 45 par kilogramme d'animal, tandis que l'isoallylamine est déjà toxique à la dose de 0 gr. 01; le groupement $\text{CH}=\text{CNH}^2$ réagit donc de façon différente suivant le radical auquel il est associé.

A doses égales, le safrol,

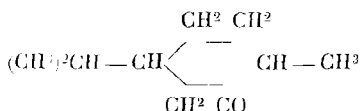


est toxique, tandis que l'isosafrol,

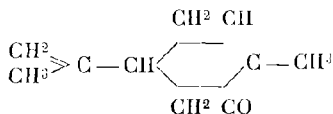


ne l'est pas. Cette différence est sans doute en rapport avec les stabilités des liaisons éthyléniques de chacun de ces composés (Heffter¹).

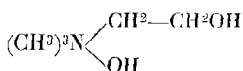
Des différences analogues se retrouvent dans beaucoup d'autres séries. La menthone,



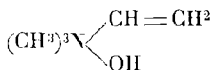
est bien moins toxique que la carvone,



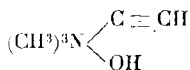
La choline,



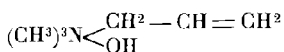
est faiblement toxique, alors que la neurine,



est un poison violent et que l'oxyde de triméthylacétylène-ammonium,

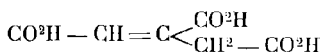


est plus toxique encore que la neurine. Cependant, l'oxyde d'allyltriméthylammonium,



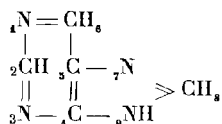
n'est que faiblement toxique.

Si nous remarquons aussi que l'acide aconitique,

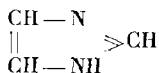


est inoffensif, nous voyons combien il est difficile de prévoir le sens dans lequel seront modifiées les propriétés physiologiques d'une substance par l'introduction dans sa molécule d'une double ou d'une triple liaison.

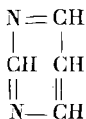
12° *Dérivés de la purine.* — Les propriétés physiologiques des composés du groupe de la purine



paraissent plutôt dépendre de la présence d'un groupe imidazol.



que de la présence d'un groupe pyrimidine,



Ainsi la monoformyldiméthyl 1. 3. diamino. 4. 5. dioxy. 2. 6. pyrimidine est à peu près dénuée d'action physiologique, tandis que par fermeture de la chaîne avec formation d'un noyau imidazolique, on obtient la diméthyl. 1. 3. xanthine ou théophylline, très active (H. Dreser¹).

D'après les études faites par différents auteurs (Schmiedberg², Filehne², Albanese²), il ne paraît pas exister de rapports bien définis entre le nombre d'oxygènes ou de radicaux alcooliques introduits dans le noyau de la purine et les modifications des propriétés physiologiques de ce noyau.

L'action diurétique de quelques dérivés de la purine varie comme leur action sur le système nerveux.

Par l'introduction d'un oxhydrile libre ou éthérifié dans leur molécule, les dérivés de la xanthine perdent leurs propriétés diurétiques.

La caféine voit également ses propriétés s'atténuer et sa toxicité diminuer par l'introduction dans sa molécule d'un oxhydrile ou d'un halogène. Ce changement est sans doute en rapport avec une oxydation plus facile, dans l'organisme, de la substance ainsi modifiée. Le groupement CN, par contre, la rend beaucoup plus toxique.

Nous n'examinerons pas plus longtemps les modes d'action des dérivés de la purine, car chacun d'eux possède des propriétés particulières, dont il nous faudrait parler en détail.

13° *De l'alcoylation des composés organiques.* — L'alcoylation des composés organiques en modifie presque toujours fortement les propriétés physiologiques. Il est impossible d'établir une relation générale de ces modifications; celles-ci dépendent en effet non seulement

du groupement substituant, mais encore du noyau dans lequel ce groupement est introduit et de la fonction qui est affectée par la substitution.

Richardson² trouve que l'introduction de radicaux alcooliques gras donne souvent des composés d'autant plus toxiques que la grandeur moléculaire de ces radicaux est plus élevée. Ainsi l'éthyluréthane est plus toxique que la méthyluréthane, la propylpipéridine l'est plus que l'éthylpipéridine.

L'introduction de groupes méthyles dans le noyau benzénique diminue l'action sédative de ce dernier sur le système nerveux. Le mésitylène, $C^6H^3(CH^3)^3_{1.3.5}$, est beaucoup moins actif que les diméthylbenzènes $C^6H^4(CH^3)^2$ et ces derniers sont moins actifs que le toluène $C^6H^5CH^3$. Cette variation paraît plutôt dépendre du nombre d'hydrogènes substitués que du radical substituant; l'éthylbenzène, $C^6H^5C^2H^5$, possède à peu près la même activité que le toluène.

L'alcoylation à l'azote peut apporter des modifications profondes et des plus intéressantes. La triméthylamine, $(CH^3)^3N$, ne possède plus les propriétés sédatives de l'ammoniaque NH^3 (Formanek¹).

La méthylation à l'azote rend certaines substances moins toxiques et même inoffensives. La brucine, la strychnine, la morphine, la nicotine deviennent moins toxiques par méthylation à l'azote. C'est souvent l'inverse qui a lieu lorsque l'azote passe de l'état trivalent à l'état pentavalent; la curine, base tertiaire peu toxique, donne une substance toxique par méthylation à l'azote.

Des variations importantes peuvent résulter du nombre des groupements introduits. La phénylméthylpyrazolone n'est pas antipyrétique, mais le devient par l'introduc-

tion d'un nouveau radical méthyle pour former la phényldiméthylpyrazolone ou antipyrine. L'introduction de groupes méthyles dans la molécule de la xanthine diminue son action paralysante, mais augmente sa toxicité; la xanthine n'a aucune action sur le cœur, il n'en est pas de même de la caféine.

Une diminution très sensible de la toxicité, par suite de l'introduction d'un groupe méthyle, est caractéristique pour l'arsenic; le bichlorure de méthylarsine, AsCH_3Cl_2 , est très toxique, tandis que le chlorure de diméthylarsine, $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, l'est peu.

La substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène d'un oxyhydrile donne à la substance, indépendamment du changement de propriétés physiologiques, plus de stabilité relativement à sa destruction dans l'organisme. Elle communique en général, et plus particulièrement le radicaléthyle C^2H^5 , une action narcotique; celle-ci paraît être indépendante de la constitution du reste de la molécule, et semble dépendre seulement du radical C^2H^5 . Les essais tentés pour remplacer C^2H^5 par d'autres radicaux alcooliques ont donné des substances moins actives. Cette différence est particulièrement marquée pour les sulfones méthylées et éthylées; les sulfones méthylées sont à peu près inactives et passent inaltérées dans l'organisme tandis que les sulfones éthylées ont une action hypnotique énergique; elles sont complètement décomposées dans l'organisme. L'action hypnotique se rencontre aussi chez quelques éthers sels, l'oxalate d'éthyle $(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_2$, par exemple. L'introduction d'un groupement OC^2H^5 dans la molécule de la caféine lui donne des propriétés hypnotiques (Dujardin-Beaumetz').

Cette différence d'action des groupements CH^3 et C^2H^5 se retrouve dans beaucoup d'autres cas. La dulcine,

$\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{NH-CONH}^2 \end{matrix}$, est très sucrée, tandis que l'éther

méthylique correspondant, $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{OCH}^3 \\ \text{NH-CONH}^2 \end{matrix}$, pos-

sède un pouvoir sucrant plus faible.

On utilise très souvent le remplacement d'un hydrogène acide par un radical alcoolique, pour éviter l'action caustique des phénols et des acides aromatiques. On les introduit dans l'intestin sous la forme d'éthers, qui sont lentement hydrolysés, en régénérant l'acide ou le phénol. Le salol, le salicylate de méthyle, sont moins caustiques que l'acide salicylique. Cette substitution peut parfois donner naissance à des composés beaucoup plus toxiques; la diméthoxyrésorcine, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)_{1,3}^2$, est beaucoup plus toxique que la résorcine $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})_{1,3}^2$; il suffit d'en placer une goutte sous une cloche pour tuer 5 grenouilles en 3 à 5 minutes.

14° *Influence de l'isomérisie.* — Les différences de propriétés physiologiques présentées par les nitriles et les carbylamines, ainsi que celles qui résultent de la place d'une liaison saturée dans une même molécule, nous ont déjà montré que des substances isomères peuvent avoir des actions fort différentes. On peut en citer beaucoup d'autres exemples. Les acides α — et γ — aminobutyriques sont inactifs, tandis que l'acide β — aminobutyrique est un narcotique (Sternberg¹).

Ces différences sont particulièrement intéressantes dans la série aromatique. Bokorny¹ avait indiqué que les

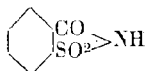
dérivés para sont plus toxiques que les dérivés ortho. Le para-nitrophénol, $C^6H^4(OH)_1(NO^2)_4$, est plus toxique que le méta-nitrophénol, $C^6H^4(OH)_1(NO^2)_3$, et ce dernier est plus toxique que l'ortho-nitrophénol, $C^6H^4(OH)_1(NO^2)_2$. Le para-bromotoluène est aussi plus toxique que ses isomères méta et ortho. Le para-crésol, $C^6H^4(CH^3)_1(OH)_4$, est plus toxique que l'ortho-crésol, $C^6H^4(CH^3)_1(OH)_2$.

Mais cette règle n'est pas générale ; l'ortho-nitrobenzaldéhyde, $C^6H^4(CHO)_1(NO^2)_2$, et l'ortho-oxybenzaldéhyde, $C^6H^4(CHO)_1(OH)_2$, sont plus toxiques que les dérivés para correspondants. L'ortho-phénylènediamine, $C^6H^4(NH^2)_{1,2}$, est aussi plus active que la para-phénylènediamine, $C^6H^4(NH^2)_{1,4}$. Parmi les toluidines,

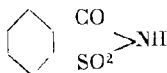


qui réagissent sur l'organisme d'une manière analogue à l'aniline, l'ortho est la plus toxique, la para et la méta le sont beaucoup moins. La méta-acétotoluïde seule, parmi les trois isomères, est antipyrétique.

Une différence frappante est présentée par les sulfimides benzoïques ortho et para. Le dérivé ortho (saccharine),



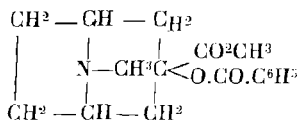
possède un pouvoir sucrant considérable (300 à 400 fois celui du sucre de canne), tandis que le dérivé para



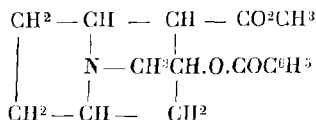
est sans saveur.

Dans la série du naphthalène, les dérivés α sont plus toxiques que les dérivés β .

Dans le cas des substances de constitution plus complexe, on rencontre également de profondes différences. L' α . cocaïne

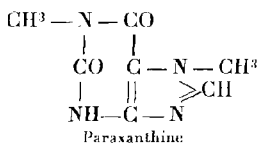
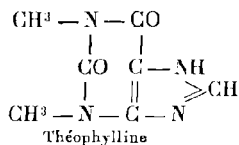
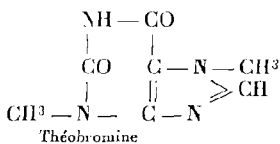


qui diffère de la cocaïne



par la place d'un carboxyle dans le noyau de l'ecgonine, ne possède aucune propriété anesthésique (Willstätter¹).

La théobromine, la théophylline, et la paraxanthine



qui diffèrent par la position de leurs groupes méthyles ont

une action diurétique qui va en diminuant de la paraxanthine à la théophylline et à la théobromine (Schmiedberg³).

Isomérisie stéréochimique. — Les propriétés physiologiques d'une substance peuvent varier, non seulement avec la fonction chimique de cette substance et avec la place de ces fonctions, mais elles dépendent aussi de l'arrangement de ses éléments dans l'espace.

Pasteur¹ a depuis longtemps observé que certaines moisissures se nourrissent d'acide tartrique droit sans toucher à l'acide gauche.

Chabrié⁴ montrait plus tard que les toxicités différentes des quatre acides tartriques sont entre elles comme les nombres 31, 14, 8 et 6 dans l'ordre, gauche, droit, racémique et inactif.

Des différences semblables ont été constatées dans beaucoup d'autres cas.

L'acide maléique est toxique, tandis que l'acide fumarique ne l'est pas.

La nicotine gauche est deux fois plus toxique que la nicotine droite; l'injection de la nicotine droite est beaucoup moins douloureuse que l'injection de la nicotine gauche (A. Mayer⁴).

Les hyoscyamines, produits de dédoublement de l'atropine, sont plus actives que cette dernière; l'action de l'hyoscyamine gauche sur le cœur et sur la pupille de l'œil est deux fois plus grande que celle de l'atropine, et 12 à 18 fois plus forte que celle de l'hyoscyamine droite.

Nous avons déjà vu que la fixation d'un iodure alcoolique sur l'azote trivalent d'un alcaloïde fournit en général des produits beaucoup plus toxiques; la curine, $C^{18}H^{19}NO^3$, par fixation d'iodure de méthyle conduit à la curarine, $C^{19}H^{23}NO^4$, 226 fois plus toxique (Böhm⁴).

Lorsque les 5 radicaux fixés à l'azote sont différents, on obtient deux isomères α et β , la fusion transformant α en β . Les dérivés α sont toujours plus toxiques que les dérivés β (Hildebrandt').

On observe des différences analogues entre les combinaisons organiques de l'arsenic, du phosphore et de l'antimoine, suivant que ces éléments sont à l'état trivalent ou pentavalent (Vulpian'), ainsi qu'entre les dérivés iodés monovalents et trivalents.

D'une manière générale, on peut dire que les composés, dans lesquels l'élément considéré comme élément support est susceptible de fixer un iodure alcoolique pour prendre la valence maximum, fournissent des substances dont l'action physiologique rappelle celle du curare. Cette action peut se rapprocher de l'arrangement et de l'orientation spéciale que prennent les groupements fixés dans ce cas; elle paraît être en relation avec la position particulière à cet arrangement.

Les exemples qui précèdent nous montrent la complexité des relations qui peuvent exister entre la constitution des substances organiques et leur action thérapeutique. On peut dire, toutefois, qu'en édifiant des groupements semblables, on obtient généralement des corps doués de propriétés analogues; mais il ne faut pas oublier que des composés de constitutions chimiques très différentes comme la quinine, l'antifébrine et l'antipyrine peuvent présenter les mêmes propriétés.

L'action physiologique d'un composé organique dépend en outre de son aptitude à réagir sur les subs-

tances qu'il peut rencontrer dans l'organisme, et des transformations qui peuvent en résulter.

Lœw³ fait remarquer qu'un corps est en général d'autant plus toxique qu'il est plus apte à réagir sur les groupements aldéhydiques ou aminés; l'hydrazine est plus toxique que l'ammoniac, la phénylhydrazine est plus toxique que l'aniline; on peut aussi rapprocher de ces propriétés les différences de toxicité déjà signalées entre la pipéridine et la pyridine ainsi qu'entre la tétrahydroquinoléine et la quinoléine. Le groupement imidé de la saccharine, non toxique, ne réagit pas facilement sur les aldéhydes. Lœw trouve d'une manière générale que : 1° toute substance qui réagit à une grande dilution est un toxique; 2° les bases qui renferment un azote primaire sont plus toxiques que les bases secondaires, et celles-ci plus toxiques que les bases tertiaires. Ainsi, la xanthine, qui possède trois groupements NH, est plus active que la théobromine, qui ne renferme qu'un seul groupement NH.

L'action narcotique des différentes substances serait, d'après Hans Meyer⁴, fonction de leur solubilité dans les graisses.

Quant à la transformation dans l'organisme, elle peut être très variable, même pour des substances de constitutions très voisines.

Les acides tartriques, par exemple, sont inégalement attaqués dans l'organisme; on retrouve dans l'urine 25,6 — 29,3 o/o d'acide droit, 2,7 — 6,4 o/o d'acide gauche, 24,7 — 41,9 o/o d'acide racémique et 2,7 à 6,2 o/o d'acide inactif.

Les noyaux cycliques sont en général assez stables dans l'organisme. Les composés qui sont modifiés su-

bissent le plus souvent des réactions d'hydrolyse, ou d'oxydation. Il peut aussi se produire des substances plus complexes, toutes les fois que le produit d'oxydation appartient au genre benzoïque, par suite de la condensation de ce dernier avec l'acide aminoacétique; cette condensation donne parfois des composés plus toxiques; ainsi, l'acide para-chlorobenzoïque est transformé en acide para-chlorohippurique, beaucoup plus toxique.

Lors de la préparation d'un produit pharmaceutique nouveau, le chimiste doit en outre se préoccuper de mettre ce produit sous une forme commode à administrer, c'est-à-dire le rendre soluble, et rendre sa saveur peu désagréable, s'il est possible.

Nous avons déjà vu que la solubilisation d'un composé peut s'obtenir par l'introduction dans sa molécule d'un groupement acide CO^2H , ou sulfonique SO^3H , ou encore d'un groupement aminé NH^2 , de façon à pouvoir former des sels solubles dans l'eau; nous avons aussi indiqué les inconvénients qui pouvaient en résulter.

Lorsqu'un produit pharmaceutique possède une saveur désagréable, il est assez difficile de modifier cette saveur sans en modifier les propriétés, par l'introduction d'une nouvelle fonction dans sa molécule.

Les composés qui renferment un groupement OH ou un groupement NH^2 , peuvent devenir insipides par alcoylation ou par acidylation, mais leur action physiologique devient différente, à moins que ces dérivés alcoylés ou acidylés ne soient hydrolysés dans l'organisme pour régénérer les composants. D'après W. Steinberg ¹, la saveur sucrée ou amère d'une substance dépend du rapport et du mélange des groupements positif et négatif.

Pour éviter la causticité des phénols, on les introduit souvent dans l'organisme sous la forme d'éthers. L'action caustique et le mauvais goût de certaines substances peuvent être évités, en les associant à l'albumine, aux hydrates de carbone ou au tanin.

Ce procédé est maintenant très employé pour masquer l'action caustique de certains métaux (fer, argent, mercure) qui sont introduits sous la forme de combinaisons albuminées, ou analogues, dans lesquelles les réactions ordinaires du métal n'apparaissent plus. Il peut également servir à masquer la saveur de certains composés organiques. L'ichtyol associé au tanin perd sa saveur désagréable. Il en est de même d'un grand nombre d'alcaloïdes qui forment avec le tanin des combinaisons insipides presque insolubles, comme le tannate de quinine qui se dédouble en ses composants dans le canal intestinal.

Le chimiste doit en outre s'assurer la propriété de ses découvertes. Pour cela, il ne suffit pas toujours de breveter le procédé trouvé, car une adroite modification du brevet peut lui faire perdre toute valeur. Aussi, lorsqu'il s'agit d'un produit d'une réelle importance, faut-il procéder autrement. On fait une étude aussi complète que possible du produit, de ses dérivés, et de toutes les substances qui touchent au sujet. Le tout est garanti par une série de brevets qui empêchent un concurrent de tourner le brevet principal. C'est ainsi qu'on a procédé pour la caféine et la théobromine en brevetant tous les dérivés du groupe purine; on a procédé de même pour les brevets du musc artificiel et de l'ionone.

Lorsqu'il s'agit d'un produit d'importance secondaire, on peut se contenter de le vendre sous une marque

« déposée », qui assure au moins la propriété du nom donné à ce produit. Ce procédé est du reste également employé pour les produits brevetés, car les noms scientifiques des produits organiques sont souvent très rébarbatifs; il est plus facile de dire nirvanine que para-diéthylglycocollylaminométaoxybenzoate de méthyle, stovaine que chlorhydrate d' α — diméthylamino — β — benzoylpentanol.

On voit par ce qui précède combien est difficile le rôle du chimiste qui veut préparer une substance nouvelle, d'action physiologique déterminée. Mais, grâce aux connaissances toujours plus approfondies que nous possédons sur les propriétés physiologiques des divers groupements, sa tâche est beaucoup plus facile qu'elle n'était il y a quelques dizaines d'années; et, s'il ne peut encore diriger ses recherches à coup sûr, il peut du moins les diriger avec quelques chances de succès.

II

DE LA PRÉPARATION

DES PRINCIPALES FORMES MÉDICAMENTEUSES

A côté des laboratoires nécessaires à la préparation et à la purification des composés chimiques, une usine de produits pharmaceutiques comprend toujours des ateliers spéciaux, où sont préparées les formes médicamenteuses dont il est fait une grosse consommation et qui peuvent se conserver assez longtemps sans altération. Nous passerons très rapidement sur cette partie de l'industrie pharmaceutique, car la préparation des médicaments proprement dits est plutôt le rôle du

pharmacien que celui de l'industriel. Nous nous bornerons à indiquer les procédés de fabrication des principaux médicaments : capsules, chocolats, onguents, pansements, papiers médicamenteux, sparadraps, pâtes, pastilles, pilules, poudres (1) ; nous renverrons au Codex pour une description plus détaillée de ces médicaments, ainsi que pour la description et la préparation des nombreux médicaments qui se font généralement au moment de leur emploi, comme les potions, les sirops, les pommades, les cachets, les apozèmes, émulsions, les suppositoires, etc.

Pour fabriquer ces produits, on suit les indications les du Codex.

Capsules. — « Les capsules sont des enveloppes préparées au moyen d'une composition élastique, à laquelle on donne une forme sphérique olivaire ou aplatie. Elles sont destinées à recevoir les substances dont on veut dissimuler l'odeur ou la saveur. »

« La composition du mélange qui sert à la préparation des capsules peut varier, pourvu que le médicament n'ait aucune action sur l'enveloppe, que l'enveloppe elle-même puisse se dissoudre dans le tube digestif, et qu'elle soit constituée par des substances inactives.

« La formule suivante est celle que l'on emploie le plus ordinairement :

Gélatine incolore	25	grammes.
Glycérine	10	—
Sucre	8	—
Eau distillée	environ 45	—

(1) Les alcoolats, les teintures et les extraits, qui constituent aussi des produits importants, seront étudiés en même temps que l'extraction des principes actifs (Vol. II).

« On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution. On plonge dans la solution de petites olives en fer étamé, légèrement huilées, et fixées sur un plateau au moyen de tiges minces. Au bout de quelques instants on retire le plateau et on lui imprime un mouvement circulaire jusqu'à ce que la matière gélatineuse soit un peu refroidie ; puis on porte le plateau dans une étuve très légèrement chauffée. Lorsque la capsule est assez sèche, on la retire par un brusque mouvement de traction, et on coupe avec des ciseaux l'excédent qui termine l'olive.

« Pour procéder au remplissage, on dispose les capsules sur des supports en bois percés de trous, et on introduit le liquide avec une burette effilée. On ferme ensuite chaque capsule au moyen d'une goutte de la solution gélatineuse chaude ; puis afin de rendre plus unie la partie supérieure des capsules, on les plonge de nouveau jusqu'au quart environ de leur longueur dans la solution gélatineuse et on les laisse sécher à l'air ou dans une étuve légèrement chauffée.

« Les capsules renfermant des médicaments très liquides et volatils, et que l'on désigne sous le nom de *Globules* ou *Perles*, s'obtiennent au moyen d'un appareil spécial, qui, soudant l'une à l'autre, par une forte pression, deux plaques minces de gélatine, laisse enfermé dans la cavité produite le médicament liquide. La capsule se trouve ainsi découpée en même temps que soudée par ses bords et sort de l'appareil sous la forme d'un sphéroïde aplati. » (Codex.)

Les médicaments que l'on enveloppe ordinairement de cette manière sont : l'éther, les teintures éthérées, le chloroforme, l'essence de térébenthine, diverses essences naturelles, etc.

Chocolats. — « Les chocolats sont des médicaments qui ont pour base un mélange de cacao et de sucre. »

Le *Chocolat simple* du Codex se prépare avec les proportions :

Cacao caraque.	3 000 grammes.
— maragnan.	3 000 —
Sucre en poudre.	5 000
Cannelle en poudre.	30 —

« On monde le cacao à la main pour séparer toutes les matières étrangères et les graines altérées. On le torréfie lentement dans un brûloir en tôle sur un feu très doux, jusqu'à ce que les enveloppes se détachent aisément ; on les brise ensuite en petits fragments, et on les vanne pour séparer les enveloppes ; enfin on les monde à la main (1) pour retirer les germes et les parties altérées.

« Le cacao étant ainsi préparé, on le met dans un mortier en fer, préalablement chauffé, et on le pile jusqu'à ce qu'il soit réduit en une pâte molle. On ajoute alors les $\frac{4}{5}$ du sucre et on continue de piler pour avoir un mélange uniforme. On broie ensuite la pâte successivement et par petites portions, sur une pierre légèrement chauffée ; on incorpore la poudre de cannelle mélangée au reste du sucre pulvérisé et on repasse le tout sur la pierre. On divise la masse encore chaude en portions de 125 ou de 250 grammes et on tasse chacune d'elles dans un moule en fer blanc ; puis on imprime au moule un mouvement de trépidation jusqu'à ce que la surface du chocolat soit bien unie. On laisse refroidir, on détache ensuite des moules, et on

(1) En réalité, les usines font cette opération mécaniquement.

enveloppe chaque tablette dans une feuille de papier d'étain. » (Codex.)

Divers chocolats médicamenteux sont préparés en incorporant au chocolat simple une proportion déterminée du médicament à faire absorber. Le *Chocolat ferrugineux* renferme 10 pour mille de safran de mars apéritif (sous-carbonate de fer).

Onguents. — Les onguents sont des médicaments mous, à base de corps gras et de résines. L'usage a conservé cette dénomination à certaines pommades et à quelques emplâtres.

« Pour préparer un onguent, on fait fondre ensemble les substances grasses et résineuses, on passe à travers un linge pour séparer les impuretés, et l'on agite la masse avec un bistortier jusqu'à parfait refroidissement. Toutefois, on fait fondre séparément les matières dont l'onguent est composé, lorsqu'elles présentent des degrés de fusion très différents.

« Lorsqu'il entre des substances volatiles ou odorantes dans la composition d'un onguent, on ne les ajoute qu'à la fin; cette règle doit être observée pour le camphre et la térébenthine comme pour les huiles volatiles.

« Quand on doit incorporer une poudre à un onguent, il faut qu'elle soit très fine, et triturée ou porphyrisée préalablement avec un peu d'huile. » (Codex.)

L'Onguent digestif simple se prépare avec : térébenthine du mélèze, 40 gr.; jaune d'œuf n° 1, 20 gr.; huile d'olive, 10 gr.

L'Onguent citrin se prépare avec : axonge, 400 gr.; huile d'olive, 400 gr.; azotate mercureux (40 gr. Hg + 80 gr. NO³H).

L'Onguent napolitain, ou *Onguent mercuriel double* renferme : axonge benzoïnée, 500 gr. ; mercure 500 gr. *L'Onguent gris* ou *Onguent mercuriel simple* se prépare avec : axonge benzoïnée 300 gr. ; mercure 100 gr. ; etc.

Pansements. — Le matériel de pansement comprend : le coton hydrophile, les bandes de gaze, de toile de chanvre, de toile de coton, de fils pour ligatures, convenablement stérilisés.

Le *Coton hydrophile* est du coton cardé débarrassé des matières grasses et des matières résineuses qui entourent ses fibres et les empêchent d'être mouillées par les liquides aqueux. L'ouate est immergée dans des solutions bouillantes de soude diluée, puis essorée. On la plonge ensuite dans une solution de chlorure de chaux à 5 o/o, on essore, on lave à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage.

Pour la préparation des bandes et des fils on doit aussi prendre des produits purifiés, c'est-à-dire débarrassés de l'apprêt (gomme et amidon) par plusieurs lavages à l'eau bouillante.

Ces tissus sont soumis à la stérilisation. On doit les stériliser à la vapeur d'eau surchauffée à 134° et non à l'étuve; car ils sont tous très mauvais conducteurs de la chaleur, la périphérie seule serait portée à la température cherchée. Pour les stériliser à sec, il faudrait d'ailleurs les porter à la température de 180°; la matière organique est alors altérée, le coton se teinte en roux et devient cassant, et les bandes de gaze et de coton se déchirent avec une grande facilité.

Les récipients dans lesquels se fait la stérilisation doivent être en nickel, en cuivre, en fer-blanc ou en verre. On se sert le plus souvent de boîtes de fer-blanc munies de trous ou de grillages métalliques servant au passage de la vapeur ; ces ouvertures sont obturées par des couvercles, avant de retirer le pansement de l'étuve ou de l'autoclave. Le système de fermeture à baïonnette de M. Adnet permet d'obturer facilement tous les trous dans l'autoclave même.

On se sert aussi parfois de flacons en verre, à larges goulots rodés à l'émeri, analogues à ceux dans lesquels on délivre le coton iodé.

La stérilisation terminée, on essore, on dessèche à l'étuve, et on dispose en paquets.

Papiers médicamenteux. — Les papiers médicamenteux sont des papiers imprégnés ou recouverts de substances médicamenteuses. Nous décrirons seulement le mode de préparation des principaux d'entre eux.

Papiers antiseptiques. — Le seul utilisé est à base de sublimé. Le papier au sublimé se prépare avec du papier non collé (papier filtre, blanc, épais) qu'il suffit de tremper dans une solution de concentration telle que le papier absorbe une quantité déterminée de sublimé. On commence par déterminer la quantité d'eau absorbée par une surface donnée du papier à employer, en tarant, avant et après l'immersion, le papier égoutté. Si, par exemple, un rectangle de papier devant renfermer 0gr.5 de sublimé, absorbe 5 grammes d'eau, il suffira de préparer une solution avec : sublimé, 100 grammes, sel marin, 100 grammes, eau, 1 000 grammes. Le papier est trempé dans cette solution,

égoutté et séché. Il est ensuite découpé en rectangles égaux sur lesquels on imprime.

Sublimé : 0 gramme 50. — Poison. — Usage externe.

On peut aussi, avec un déversoir muni d'un robinet, faire tomber la solution de sublimé dans des petits récipients jaugés dont les orifices laissent écouler le contenu sur chaque rectangle, au passage de la feuille qui se déroule au sortir d'un cylindre. Les rectangles sont séparés par des pointillés.

Papiers antiasthmiques. — Ils sont à base de nitrate de potassium pur, ou à base de nitrate de potassium additionné de diverses teintures (opium, belladone, benjoin, jusquiame, datura, etc.).

Le *Papier nitré simple* se prépare en immergeant le papier filtre dans une solution saturée à froid de nitrate de potassium.

Le *Papier nitre composé* s'obtient en immergeant pendant 24 heures le papier filtre dans une solution qui renferme : 75 grammes de nitrate de potassium, 0 gr. 50 de vanille, 20 grammes de teinture de benjoin dissous dans une décoction préparée avec : eau, 1 000 grammes ; feuilles de belladone, 10 grammes ; feuilles de datura, 5 grammes ; feuilles de digitale, 5 grammes ; feuilles de phellandrie, 5 grammes.

Papier iodogène. — C'est un papier qui donne de l'iode au contact de l'eau. On le prépare de deux façons différentes.

Le premier procédé repose sur la mise en liberté de l'iode, d'un mélange d'iodure et d'iodate, par l'action d'un acide. On trempe une série de papiers dans une solution renfermant : eau, 25 grammes ; iodure de potassium,

10 grammes; iodate de potassium, 5 grammes; une autre série dans une solution d'acide tartrique ou d'acide citrique à 20 p. 100.

Le second procédé repose sur la mise en liberté de l'iode d'un iodure par l'acide azoteux. On trempe chacune des séries de papiers dans des solutions qui renferment: eau, 30 grammes; iodure de potassium, 15 grammes; acide acétique, 2 grammes, pour les uns, et: eau, 10 grammes; azotite de potassium ou de sodium, 1 gramme, pour les autres.

Pour faire usage du papier iodogène, on trempe dans l'eau les deux papiers à la fois; ils se colorent par suite de la mise en liberté d'iode. Ils sont utilisés comme succédanés du *papier iodé*.

Le *Papier iodé* se prépare d'une manière analogue au *Coton iodé*, en chauffant à une température voisine de 100°, dans des flacons à émeri d'une capacité d'un litre environ, 25 grammes de papier filtre très épais (ou de coton cardé très blanc et sec) avec 2 grammes d'iode finement divisé. L'iode se fixe entièrement sur la cellulose. Il faut avoir soin de n'ouvrir le flacon qu'après refroidissement.

Papiers sinapismes. — Ces papiers sont à base de farine de moutarde, privée de son huile fixe par la pression suivie d'une lixivation au sulfure de carbone ou à l'éther de pétrole.

On badigeonne les feuilles de papier avec une solution de 5 grammes de caoutchouc ou de gutta dans 50 grammes de sulfure de carbone ou d'éther de pétrole. Avant que le solvant de l'enduit ne soit complètement évaporé, on tamise la farine de moutarde au dessus du papier. On fait tomber l'excès de poudre, on roule avec un cylindre pour rendre la farine de moutarde bien adhérente,

puis, on porte quelques heures dans une chambre chauffée à 25 ou 30°.

Les *Sinapismes Rigollot*, les *Sinapismes parisiens* sont préparés de manière analogue.

Le papier est encore employé comme support de beaucoup d'autres médicaments. Le *Papier arsenical* est à base d'arseniate de soude (solution à 1 pour 20). Le *Papier, dit chimique*, du Codex, est recouvert d'une préparation emplastique préparée avec : huile d'olive, 2 000 grammes ; minium pulvérisé, 1 000 grammes ; cire jaune, 60 grammes, qu'on étend sur un papier mousseline rendu imperméable. Le papier épispastique est à base de cantharides, etc.

Sparadraps. — Les sparadraps sont des tissus (lin, coton, soie, papiers, peaux d'animaux) recouverts d'une composition emplastique. On choisit pour les préparer des tissus munis, au moins sur un côté, d'un duvet qui retient l'emplâtre plus fortement.

Pour les préparer, on fond la masse emplastique et on l'étend sur le tissu au moyen d'un pinceau ou au moyen d'un sparadrapier. Le tissu enroulé sur un cylindre mobile, passe sous un tiroir en fer rempli de la matière emplastique ; chargé de matière emplastique il passe ensuite sous un rouleau, puis sous un couteau légèrement chauffé et enfin sous un dernier rouleau. Quand le sparadrap est refroidi, on l'ébarbe avec des ciseaux et on en forme des rouleaux qu'il faut avoir soin de ne pas trop serrer. Ils doivent être lisses et suffisamment adhésifs, puisqu'ils sont destinés à être appliqués sur la peau. Ils s'altèrent assez rapidement et deviennent cassants.

Le sparadrap dit *Taffetas d'Angleterre* est préparé

ainsi : on étend, sur des bandes de taffetas, 4 ou 5 couches du mélange : eau, 250; colle de poisson, 30; alcool à 50°, 250; teinture de benjoin, 60. On met ensuite deux couches du mélange : térébenthine de Venise, 125; teinture de benjoin ou de baume du Pérou, 30. On recouvre d'une dernière couche gélatineuse chaude et on laisse sécher à l'air dans un endroit sec.

On obtient un taffetas plus souple en remplaçant la soie par un papier pelure très mince, sur lequel on étend une solution de colle de poisson simple ou additionnée de chlorure ferrique (*Taffetas hémostatique*) ou d'arnica (*Taffetas pour contusions*). On prépare d'une manière analogue le *Sparadrap vésicant*, à base de cantharides; le *Sparadrap de thapsia*, à base de résine de thapsia, etc., dont les compositions se trouveront dans le Codex.

Pâtes. — Les pâtes sont des médicaments internes de consistance ferme et plastique, à base de sucre et de gomme.

Il faut éviter d'en préparer de grosses quantités, car elles durcissent avec le temps et deviennent moins agréables à prendre. M. Vigier a proposé, pour éviter leur dessiccation, d'ajouter 25 p. 1 000 de glycérine.

Elles sont opaques ou transparentes, suivant qu'elles ont été battues jusqu'à la fin de la préparation ou qu'on a achevé de les dessécher à l'étuve. Ce sont des pectoraux.

La *Pâte de guimauve* se prépare avec :

Gomme arabique	1 000 gr.
Sucre	1 000 —
Eau ordinaire	1 000 —
Eau de fleur d'oranger	100 —
Blancs d'œufs	12

On concasse la gomme, on la dissout dans l'eau au bain-marie et on ajoute le sucre. On bat les blancs d'œufs en neige et on les ajoute par petites portions à la pâte précédente en agitant vivement; on continue de battre la pâte jusqu'à ce qu'elle n'adhère plus quand on l'applique sur le dos de la main. On coule ensuite sur une table de marbre, on découpe en morceaux de grosseur convenable et on conserve dans un mélange d'amidon (3 p.) et de sucre (1 p.).

La *Pâte de réglisse noir* se prépare d'une manière analogue avec :

Suc de réglisse	500 gr.
Gomme arabique	3 000 —
Sucré.	2 000 —
Eau.	3 500 —

La *Pâte de réglisse brune* s'obtient avec :

Suc de réglisse	100 gr.
Gomme arabique	1 500 —
Sucré.	1 000 —
Eau.	2 500 —
Extrait d'opium	0 gr. 75

La *Pâte pectorale* se prépare avec :

Espèces pectorales.	100 gr.
Gomme du Sénégal	3 000 —
Sucré.	2 000 —
Eau.	3 000 —
Eau de laurier-cerise	100 —
Extrait d'opium	1 gr. 50

Pastilles et tablettes. — Ce sont des médicaments internes, constitués par un mélange de sucre et de substances médicamenteuses, auxquelles on donne d'abord la consistance d'une pâte au moyen d'un mu-

cilage ou de la cuisson, pâte que l'on divise en petites parties et que l'on fait sécher.

Le Codex désigne plus spécialement sous le nom de *Tablettes* les médicaments qui ont pour base le sucre en poudre fine, amené en consistance de pâte à l'aide d'un mucilage ; il réserve le nom de *Pastilles* à ceux qui sont préparés avec le sucre granulé et l'eau à l'aide de la chaleur. Dans le commerce, on désigne indifféremment sous le nom de pastilles ces deux sortes de préparations. Leur but est d'obtenir des médicaments agréables et de bonne conservation.

Les substances à pastiller sont réduites en poudre très fine et incorporées au mucilage dans un malaxeur ; on étend la masse en couche uniforme au moyen d'un rouleau après avoir saupoudré la table avec de l'amidon ; on saupoudre aussi la surface de la pâte ; celle-ci est encadrée par des règles de bois ou de fer destinées à rendre l'épaisseur uniforme. Quand la pâte est étendue, on la découpe à l'aide d'emporte-pièces multiples. On peut aussi se servir de cylindres creux percés de trous de la forme voulue ; en les roulant sur la pâte, les trous se remplissent et quand ils passent de nouveau sur la pâte une nouvelle épaisseur est prise et fait tomber la première dans l'intérieur du cylindre. Il importe de nettoyer souvent les bords de l'emporte-pièce pour obtenir des pastilles de coupures bien nettes. Les pastilles découpées sont étalées sur des feuilles de papier tendues sur des châssis ; on commence la dessiccation à l'air libre et on la termine à l'étuve.

Le mucilage employé est presque toujours celui de gomme adragante. On le remplace souvent par celui de gomme arabique qui donne aux pastilles un aspect

translucide. La quantité de mucilage à employer est variable; elle est plus forte dans le cas des substances acides ou salines que dans le cas des substances extractives; elle varie de 100 à 125 parties de mucilage au 1/9 par kilogramme de mélange pulvérulent.

Les mucilages se préparent en mélangeant la gomme avec l'eau ou avec des hydrolats aromatiques, auxquels on ajoute souvent une essence appropriée pour aromatiser les pastilles. Pour 1 000 parties de tablettes, on emploie 1 partie d'essence d'anis, 1 partie d'essence de citron, 1 partie de menthe et 10 parties de teinture de vanille. Les pastilles peuvent aussi être aromatisées après leur dessiccation de la façon suivante : on dissout une huile essentielle volatile dans l'éther et on verse cette solution sur les pastilles contenues dans un flacon que l'on agite ; les pastilles sont ensuite portées à l'étuve pour éliminer l'éther.

Les pastilles qui renferment beaucoup de mucilage deviennent dures avec le temps.

Les *Pastilles comprimées* sont obtenues par compression énergique des poudres minérales, chlorate de potasse, borax, azotate de potasse, etc. On leur donne généralement la forme lenticulaire. On peut colorer ces comprimés, les argenter, ou les dragéfier. Dans ce cas, on leur donne un aspect très lisse en ajoutant un peu de stéarate de soude ou de poudre de savon et en les passant ensuite à la turbine. On les enrobe parfois au chocolat, et on les vernit ensuite en les trempant deux fois dans un mélange de teinture éthérée de benjoin et de teinture éthérée de gomme laque purifiée ou de résine copale additionnée de 10 grammes de vanilline par litre.

Les *Pastilles à la goutte* se préparent ainsi : on fait fondre, dans une bassine munie d'un bec, du sucre granulé avec un peu d'eau aromatisée, de façon à faire une pâte. On chauffe, et quand la matière commence à bouillonner, on ajoute une nouvelle quantité de sucre pour lui donner la consistance convenable, et en même temps la substance qui fait la base des pastilles. On incline la bassine, de façon à faire couler goutte à goutte sur un corps froid, une feuille de fer-blanc par exemple. Chaque goutte en tombant se fige sous une forme hémisphérique aplatie.

Cette forme de pastille constitue plutôt un bonbon qu'un médicament. Voici, parmi les plus employées, la composition de quelques pastilles :

Pastilles de Vichy

Bicarbonate de soude	50 gr.
Sucre	1 950 —
Mucilage de gomme adragante	180 —

Pastilles de chlorate de potasse

Chlorate de potasse	100 gr.
Sucre	900 —
Gomme adragante	10 —
Eau aromatisée au baume de Tolu	90 —
Pour les pastilles rouges, Carmin	0 gr. 5

Pastilles de borax

Borate de soude	100 gr.
Sucre	900 —
Gomme adragante	2 gr. 5
Eau	60 —
Tcinture de benjoin	10 —

Pastilles de menthe à la goutte

Huile volatile de menthe	5 gr.
Sucre blanc	1000 —
Eau	125 —

On trouvera dans le Codex un nombre beaucoup plus grand de formules de pastilles.

Pilules et granules. — Les pilules sont des médicaments d'une consistance de pâte ferme, qui sont divisées en petites masses sphériques.

Dans un mortier en métal, en marbre ou en porcelaine suivant la nature du médicament, on amène sous la forme d'une pâte ferme les substances à employer, au moyen d'un excipient approprié (gomme, miel, etc.). La masse est ensuite divisée très régulièrement au moyen d'un pilulier. Afin que les pilules n'adhèrent pas les unes aux autres, on les recouvre d'une poudre inerte, ordinairement la lycopode. Plus rarement, on les enveloppe d'une feuille d'argent ou d'or. Lorsque les pilules doivent être conservées un certain temps, ainsi que cela se produit pour les innombrables spécialités mises sous la forme de pilules, on les enrobe d'une couche gélatineuse ou d'un vernis approprié.

Les *Granules* sont des pilules très petites du poids de 3 à 5 centigrammes. Nous ne pouvons parler ici de la composition des pilules, qui, du reste, sont le plus souvent préparées par le pharmacien, sur l'ordonnance du médecin.

Poudres. — Une usine de produits pharmaceutiques comporte généralement un atelier de pulvérisation.

Les matières que l'on veut réduire en poudre sont séchées avec soin, puis pulvérisées dans des mortiers couverts munis de pilons mécaniques, ou bien introduites dans des cylindres broyeurs munis de boulets

concasseurs. Lorsqu'elles ont été amenées à un certain état de division, elles sont tamisées, de préférence avec des tissus de crins dits tissus de Venise, à mailles plus ou moins serrées. On emploie des tamis couverts. Si la matière à pulvériser est hygrométrique il faut la porter à l'étuve après l'avoir pulvérisée. Les poudres pharmaceutiques sont dites *simples* ou *composées*, suivant qu'elles renferment une substance unique ou un mélange de diverses substances.

III

SÉRUMS

On désigne sous le nom général de sérum toute solution administrée par voie hypodermique.

L'idée d'introduire les médicaments par voie hypodermique est due au D^r Lafargues de Saint-Émilion, mais cette méthode ne devint pratique qu'à l'apparition de la seringue de Pravaz.

Les Sérums peuvent se diviser en trois catégories bien distinctes: 1^o les *Sérums artificiels*, qui sont constitués par des solutions de substances chimiques; 2^o les *Sérums organiques* ou *médicaments opothérapiques*, extraits des divers organes des animaux; 3^o les *Sérums biologiques*.

Sérums artificiels. — Les sérums artificiels furent tout d'abord constitués par des solutions aqueuses de sels minéraux, dans la même proportion que celle du sérum sanguin, et de même densité que ce dernier. Hayem employait une solution à 7,5 p. 1 000 de chlorure de sodium dans l'eau distillée; la densité de cette

solution est la même que celle du sérum sanguin (sérums isotoniques). Ces sérums étaient employés pour rétablir la tension artérielle après les hémorragies, ou pour opérer de véritables lavages du sang et favoriser l'élimination des toxines.

Depuis, la méthode s'est généralisée, et l'introduction des médicaments par voie hypodermique a pris une grande importance.

On doit employer à leur préparation de l'eau distillée et des substances chimiques d'une grande pureté. On doit, autant que possible, rejeter les liquides irritants ou caustiques, comme l'alcool, l'éther, les antiseptiques ou conservateurs (formol, acide salicylique, phénol, etc.), les produits qui coagulent les albuminoïdes, comme le sublimé, et les composés qui deviennent toxiques par voie hypodermique, comme les peptones, l'hémoglobine à la dose de plusieurs grammes.

Les huiles minérales et végétales doivent être lavées à l'alcool. On agite plusieurs fois 100 grammes d'huile avec 15 grammes d'alcool à 95°. On décante et on porte cette huile à l'étuve à 115-120° pour éliminer les dernières traces d'alcool.

Les sérums doivent être d'une limpidité parfaite et préparés avec toutes les précautions antiseptiques nécessaires. On pourrait les filtrer à la bougie Chamberland ou au filtre Kitasato, mais il suffit pour obtenir un liquide limpide de filtrer la solution sur papier. On commence par laver le filtre à l'eau chaude, ensuite on y passe le sérum et on le recueille dans des vases bien propres.

Pour l'usage, on répartit le sérum dans des flacons ou dans des ampoules. La répartition en ampoules est

préférable, car elle assure une conservation aseptique parfaite du sérum, après stérilisation.

La répartition en flacons doit se faire à l'abri des poussières dans un endroit préalablement arrosé. On se sert de préférence de flacons à large ouverture, pour permettre l'introduction de la seringue, et munis de bouchons de la forme dite champignons, c'est-à-dire qui se terminent par une large tablette de façon à ce que les bords du bouchon dépassent les bords extrêmes du goulot et le protègent contre la chute des poussières.

Ces flacons ainsi que les ampoules doivent être de préférence confectionnés avec des verres exempts de sels de plomb; car on peut craindre pendant la stérilisation une attaque des sels de plomb sous l'influence des sels dissous.

La répartition en ampoules peut se faire de façons très diverses, et chacun imagine le procédé qui lui paraît le plus commode.

Quand il s'agit d'une ampoule de gros volume (25 à 100 c. c.), le plus simple est de la remplir par aspiration à la trompe à eau. L'ampoule étant convenablement lavée, on plonge l'une des extrémités jusqu'au fond du liquide à introduire, et on relie l'autre extrémité au caoutchouc d'une trompe à eau. On aspire lentement, en ayant soin de ne jamais vider le vase qui sert au remplissage, car les poussières du laboratoire restent à la surface du liquide.

Quand l'ampoule est presque pleine, on interrompt la communication avec la trompe, on ferme avec le doigt pour empêcher le liquide de s'écouler, on renverse l'ampoule et on ferme l'extrémité au chalumeau, on laisse refroidir, on renverse de nouveau l'ampoule et on

ferme l'autre extrémité. Enfin, on stérilise à la température optima.

Pour les ampoules de petit volume, il est préférable de se servir d'ampoules fermées tout d'abord à une extrémité; le procédé de remplissage le plus simple est le suivant :

On se sert d'un disque de bois percé d'un grand nombre de trous et doublé d'une feuille de caoutchouc dont les trous correspondent aux précédents, mais sont plus petits, de façon à maintenir la pointe fermée des ampoules. On peut disposer sur cette planchette un grand nombre d'ampoules. On renverse ces ampoules sur un cristalliseur renfermant le sérum à introduire, de façon que la pointe ouverte plonge dans le sérum, on dispose le tout sous une cloche dans laquelle on a fait le vide. Il suffit ensuite de laisser rentrer l'air pour que les ampoules se remplissent automatiquement. L'air qui rentre doit être filtré sur un tampon de coton et, de plus, avoir traversé une flamme afin de le stériliser. Avant de fermer les ampoules, il est bon d'enlever le liquide restant dans la partie effilée, car il pourrait se produire un dépôt de charbon dans le cas des composés organiques; pour cela, on lave l'extrémité avec un coton hydrophile imbibé d'eau, et on fait de nouveau le vide après avoir renversé les ampoules.

On introduit en général dans les ampoules un léger excès de sérum, car c'est seulement un moyen de conservation; le médecin pourra toujours prélever la quantité nécessaire avec la seringue de Pravaz. On doit toujours rapporter le litre au centimètre cube ou au [p. 100] de solution.

Les ampoules remplies, il faut les stériliser.

Stérilisation. — La stérilisation se fait en chauffant

les ampoules fermées à une température déterminée dans un autoclave.

La température de stérilisation dépend beaucoup de la substance chimique ayant servi à la préparation du sérum. Au-dessus de 100° , les solutions d'alcaloïdes se colorent, certains produits (sel marin) attaquent le verre; à 125° , le cacodylate et le méthylarsinate de fer se colorent en rouge vif.

Les sérums à bases de chlorures, sulfates, hypophosphates, sels de mercure, cacodylates, ne doivent pas être stérilisés au-dessus de 125° ; car ils pourraient réagir sur le verre pour former des silicates et des aluminates qui se répandent dans le liquide sous forme de petites aiguilles ou de plaques nacrées, irisées, peu visibles, qui rendent l'injection douloureuse.

Les sérums à base de glycérophosphates (fer, soude) seront tyndallisés à 105° et à 3 jours d'intervalle, pour éviter l'attaque du verre.

Les sérums à base d'alcaloïdes, de glucosides, d'extraits végétaux, seront tyndallisés à 100° et à 3 jours d'intervalle.

Les sérums à base de gélatine seront tyndallisés à 115° et à 3 jours d'intervalle. Cette stérilisation discontinue est nécessaire pour être certain de n'avoir pas de spores tétaniques ou autres, et pour conserver indéfiniment la gélatine.

Pour éviter les fautes d'asepsie, lors de l'emploi du sérum, on peut répartir celui-ci dans des ampoules auto-injectables, qui présentent la forme d'un fuseau et sont terminées par une pointe rodée à l'émeri. On introduit cette pointe préalablement ouverte dans le canon d'une aiguille flambée; on ouvre la seconde pointe qu'on in-

troué à frottement dur dans le canon d'une seringue; l'air comprimé par le piston de la seringue chasse le liquide.

Pour les formules des différents sérums nous renverrons au formulaire de Cerbelaud.

Sérums organiques, Médicaments opothérapiques. — Anciennement, on préparait déjà la poudre de foie de renard, des ovaires de brebis, des testicules de bouc, etc... Après s'être moqué de ces médicaments, on reconnut qu'ils renferment souvent des principes fort actifs. Leurs solutions sont maintenant très employées en injections hypodermiques.

Pour préparer ces sérums, on prélève à l'abattoir, dans des conditions d'asepsie rigoureuse, les organes d'animaux reconnus sains par le vétérinaire. On les lave un à un, avec de l'eau stérilisée à 125°, et on les plonge dans un bocal à émeri de large ouverture. Ce bocal est rempli d'eau chloroformée (0 gr. 50 de chloroforme par 100 grammes d'eau). On dispose sur les organes un disque de verre épais ou de porcelaine, de façon à empêcher les organes de surnager, et on les transporte au laboratoire.

On place sur le plateau d'une balance un bocal renfermant le mélange suivant, stérilisé à l'autoclave, à 125°:

Glycérine neutre	2 000 grammes.
Eau distillée	1 000 —

On met à côté un poids de 1 000 grammes, on tare, on enlève le poids de 1 000 grammes, et on rétablit l'équilibre par le même poids d'organe que l'on introduit dans le flacon après avoir pris les précautions sui-

vantes : on se met les bras nus, on se lave les mains au savon en ayant soin de bien brosser les ongles, puis au permanganate au 1/1 000, au bisulfite de soude en solution à 15 p. 100, à l'alcool éther (poids égaux) et enfin à l'eau stérilisée à 125°.

On retire le disque de verre, on saisit les organes avec une pince très longue et stérilisée, on les essuie avec de la gaze aseptique ou du papier de soie, on les coupe avec des ciseaux flambés en tranches très minces que l'on introduit dans l'eau glycinée jusqu'à ce qu'il y en ait 1 000 grammes. On laisse macérer 24 heures. Ensuite, on filtre sur coton et sur papier superposés, préalablement stérilisés à l'autoclave avec les entonnoirs et les flacons qui doivent recueillir le liquide organique. Ce dernier est ensuite réparti dans des ampoules.

Pour la préparation des divers sérums organiques, on emploie toujours la proportion d'organes indiquée précédemment.

Parmi les plus importants de ces sérums, nous citerons :

Le *Sérum des capsules surrénales*, préparé avec les capsules surrénales du cheval, du porc ou du veau. Sous les noms de *Surrénaline*, *Surrénine*, *Suprarénine*, il est employé contre la neurasthénie, le diabète, l'asthénie cardiaque. C'est un excitant des contractions utérines.

On en retire l'*Adrénaline* (voir vol. II) ou *Takamine*, qui resserre tous les vaisseaux sanguins et possède une action astringente si puissante qu'elle permet d'opérer certaines régions sans verser une goutte de sang.

Le *Sérum organique cardiaque*, ou *Cardine*, préparé avec le cœur de bœuf. Il est employé contre la fai-

blesse du myocarde et du pouls lent. Il élève la tension artérielle.

Le *Sérum organique cérébral*, préparé avec la cervelle du mouton ou du veau. On utilise la substance grise du cerveau, du cervelet et du bulbe. Sous les noms de *Cérébrine*, de *Nervine*, de *Cérébraline*, il est utilisé contre la névrose et l'anémie cérébrale.

Le *Sérum organique pulmonaire*, préparé avec les poumons du mouton ou de la chèvre de préférence. Il est employé sous les noms de *Pulmine*, *Pneumine*, *Pulmonine*, contre les lésions tuberculeuses au début, contre la pleurésie purulente, la bronchite.

Un très grand nombre d'autres sérums sont préparés de même avec les divers organes des animaux. Nous ne pouvons ici les énumérer tous. On trouvera la description de ces sérums et leurs applications dans les *Annales de Merck*¹, et dans le formulaire de Gerbelaud¹.

Sérums biologiques, Sérums naturels. — Depuis les découvertes de Pasteur, l'importance de la sérothérapie n'a fait que s'accroître. La découverte de sérums antirabique, antidiphthérique, antipesteux, antivenimeux, anticharbonneux, antitétanique, nous montre les heureux résultats que l'on peut encore attendre de la sérothérapie. Actuellement, des recherches très actives sont poursuivies dans le but de découvrir des sérums antituberculeux, antisiphilitiques, etc.

Tous les sérums d'origine microbienne sont préparés en France à l'Institut Pasteur.

Leur description et leur préparation sortiraient du cadre de cet ouvrage; elles se trouveront dans les traités de bactériologie.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTALLOÏDES ET LEURS COMPOSÉS

Un assez petit nombre de métalloïdes sont usités en médecine à l'état libre. Au premier rang, se placent l'iode, l'oxygène, le soufre et le carbone, ce dernier sous la forme de charbon végétal, qui est loin d'être du carbone pur. Quelques autres, le chlore, le phosphore et l'arsenic sont parfois utilisés, mais plus rarement ; ils servent, ainsi que le brome et l'antimoine, à la préparation de produits pharmaceutiques importants.

Nous étudierons ces métalloïdes dans l'ordre de leurs familles naturelles, sauf l'antimoine, dont nous avons placé l'étude après celle du bismuth.

CHAPITRE PREMIER

CHLORE, BROME, IODE, OXYGÈNE, SOUFRE PHOSPHORE, ARSENIC, CARBONE

Les industries de la plupart de ces éléments font l'objet d'ouvrages spéciaux (voyez *Chlore, hypochlorites et chlorates*, et *Petites industries des métalloïdes*). Nous n'indiquerons ici que leurs applications pharmaceutiques, et les préparations des formes spéciales de quelques-uns d'entre eux.

Chlore. — L'industrie pharmaceutique n'utilise qu'une quantité assez faible de chlore, pour la préparation du chlorure ferrique, du sublimé corrosif, du chloral et de quelques autres dérivés chlorés. Elle emploie le chlore liquide du commerce, ou bien le prépare au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique.

Le chlore libre est peu utilisé en médecine. Son emploi est même dangereux dans le cas des affections de poitrine, car il provoque des hémoptisies. Cependant, il sert dans les cas d'empoisonnement par l'hydrogène sulfuré ou les sulfures; il a été proposé dans les cas de diphtérie et contre l'empoisonnement par la strychnine. On l'emploie alors sous la forme de fumigation.

La *Fumigation guytonnienne* (Codex) consiste simplement dans la préparation du chlore par le procédé de Berthollet. On place, dans une capsule chauffée modérément, un mélange de :

Chlorure de sodium pur. . .	250 grammes.
Bioxyde de manganèse. . .	250 —

et on ajoute le mélange :

Acide sulfurique du commerce. .	700 grammes.
Eau.	500 —

Le chlore sert encore, comme antiseptique, à l'état d'hypochlorite.

Brome. — Le brome industriel est souvent mélangé de chlore, qu'il retient à l'état de dissolution.

Les divers procédés de purification se trouveront

dans l'ouvrage qui traite des petites industries des métal-
loïdes. Le procédé le plus simple, souvent utilisé par
l'industrie pharmaceutique, consiste à chauffer le
brome à reflux avec une solution de bromure de potas-
sium ou de sodium : le chlore déplace le brome du
bromure alcalin, de sorte qu'il suffit de distiller pour
avoir un brome exempt de chlore.

Le brome est un liquide rouge qui bout à 63°,
d'odeur forte et désagréable. Il est peu soluble dans
l'eau.

Il colore la peau en jaune et produit une vive inflam-
mation. C'est un poison violent.

Il a été proposé comme antiseptique, succédané du
chlore ; comme antidote du curare. Il agit d'une manière
spéciale sur les centres nerveux ; il diminue l'activité
intellectuelle, la sensibilité et l'excitabilité réflexe.

On ne l'emploie guère à l'état libre, mais il est très
utilisé sous la forme de bromures alcalins, et de bro-
mures organiques. Et, en dehors de ses applications
journalières aux réactions de laboratoire et à la prépa-
ration de quelques matières colorantes, il sert surtout
à la fabrication de produits pharmaceutiques très impor-
tants (bromures alcalins, bromures anesthésiques, bro-
moforme, etc.).

Iode. — L'iode brut du commerce est en général
souillé de chlore, de brome et de sels minéraux divers.

On le purifie par sublimation (voyez *Petites indus-
tries des métalloïdes*). Il est nécessaire de le sublimer
plusieurs fois pour obtenir de l'iode bien pur.

Lorsqu'il sert à la fabrication de composés qui doi-
vent subir une purification ultérieure, on se contente

d'employer l'iode une fois sublimé qui renferme 97-98 p. 100 d'iode. Lorsqu'il entre en nature dans une préparation pharmaceutique, l'iode doit être trois et quatre fois sublimé.

L'iode est un corps violet noir, cristallisé en lames rhomboïdales brillantes. Il fond à 113°, 6 et bout à 175°. Il est peu soluble dans l'eau; il se dissout facilement dans la solution aqueuse d'iodure de potassium et dans l'alcool. Il donne avec l'empois d'amidon une coloration bleue caractéristique, due à la formation d'iodure d'amidon. Il est parfois falsifié avec du graphite; on le reconnaît facilement en sublimant l'iode et en examinant le résidu.

C'est un élément très utilisé en thérapeutique. On l'emploie en lotions ou injections excitantes, en badigeonnages révulsifs. En obstétrique et en gynécologie, on utilise ses propriétés antiseptiques sous la forme d'eau iodée. Il sert aussi pour favoriser la conservation de liquides très altérables (sérothérapie).

Il est la base d'un grand nombre de préparations dans lesquelles il se trouve à l'état libre ou dissimulé.

La *Teinture d'iode* est une solution alcoolique d'iode au douzième; elle s'altère à la longue avec formation d'acide iodhydrique et d'iodure d'éthyle. J. Casthelaz¹ a proposé d'y ajouter une faible quantité d'iodate de potassium (1/130), pour éviter la formation d'iodure d'éthyle. En dehors de ses nombreux usages, elle constitue aussi le point de départ de certaines préparations médicamenteuses comme l'*Injection de Velpeau*, qui s'obtient en ajoutant deux parties d'eau à une partie de teinture d'iode récente. L'iode est aussi très fréquemment utilisé sous la forme de préparations, dans lesquelles l'iode se trouve plus ou moins dissimulé (*Iodure*

d'amidon, Albumine iodée, Coton iodé, etc.) et qui restituent progressivement l'iode dont elles sont chargées.

Enfin, il sert à la fabrication de produits pharmaceutiques très importants, comme les iodures alcalins, les iodures alcooliques, l'iodoforme, les aristols, l'iodophénine, etc.

Oxygène. — L'oxygène se retire industriellement de l'air, par distillation fractionnée, ou de l'eau, par électrolyse (voyez *Petites industries des métalloïdes*).

L'oxygène est un gaz incolore et inodore. Il bout à $-180^{\circ},5$. Sous l'influence de l'effluve, il est partiellement transformé en *Ozone*, qui a été conseillé comme antiseptique ; toutefois les bactéries (charbon), les pneumocoques et staphylacoques résistent assez bien à l'oxygène ozonisé.

Il se trouve dans le commerce, comprimé à 100 ou 120 atmosphères, dans des réservoirs en acier. L'oxygène destiné aux usages médicaux est le plus souvent conservé dans des récipients en caoutchouc.

Bardet¹ trouve qu'il peut être préférable de préparer l'oxygène au moment de son emploi ; et il propose pour cela d'utiliser l'action du bioxyde de baryum (50 parties) sur le permanganate de potassium (60 parties). On introduit ce mélange dans une carafe avec un peu d'eau ; la carafe est fermée par un bouchon portant un ajutage qui permet l'utilisation immédiate de l'oxygène dégagé. On peut remplacer ce mélange par l'*Oxylithe* (bioxyde de sodium), qui, au contact de l'eau, dégage de l'oxygène pur.

L'oxygène est employé en inhalations dans un grand nombre de cas, asphyxie, anémie, dyspnée, etc. On a aussi

proposé de l'associer à d'autres substances à l'état de vapeurs, (inhalation d'oxygène saturé de vapeurs de gaiacol, créosote, eucalyptol, terpinéol, éther, etc.).

Enfin, on se sert parfois de l'oxygène dissous dans l'eau sous pression, et livré dans des récipients analogues aux siphons qui servent pour l'eau de seltz. Cette solution d'oxygène est connue dans le commerce sous le nom impropre d'eau oxygénée. Prunier¹ conseille de l'appeler plutôt *Eau oxygénatée*.

Soufre. — L'industrie du soufre se trouvera dans les *Petites industries des métalloïdes*.

Nous indiquerons ici les préparations du soufre lavé et du soufre précipité, qui appartiennent plus spécialement au domaine de l'industrie pharmaceutique.

Soufre lavé. — La fleur de soufre retient des traces de composés oxygénés acides, qui la rendent irritante. Débarrassée de ces acides par un lavage convenable, elle constitue le soufre lavé.

On commence par faire une pâte molle avec le soufre et la quantité convenable d'eau distillée; on mouille ainsi mécaniquement toutes les particules soufrées; si l'on se contente de projeter la fleur de soufre dans l'eau, elle n'est pas mouillée par l'eau et surnage en grande partie. La pâte obtenue est additionnée d'eau distillée chaude, le soufre tombe au fond, on lave ensuite par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres au tournesol. On égoutte sur une toile, on fait sécher et on tamise le produit.

La fleur de soufre lavée forme un amas pulvérulent d'un jaune légèrement grisâtre; elle est constituée par du soufre condensé, à l'état vésiculaire.

Soufre précipité, Magistère de soufre. — Il résulte

de la décomposition des polysulfures par un acide. On le préparait anciennement au moyen du polysulfure de calcium, qui donnait un produit coloré. On emploie aujourd'hui le polysulfure de sodium.

On dissout 24 kilogrammes de monosulfure de sodium dans 20 litres d'eau chaude et on ajoute 13 kilogrammes de fleur de soufre que l'on fait dissoudre à chaud. On ajoute ensuite 400 litres d'eau, on filtre, et dans la solution froide on ajoute peu à peu 23 kilogrammes d'acide chlorhydrique étendus à 100 litres. Cette opération doit se faire dans un appareil fermé qui porte un tube de dégagement destiné à envoyer l'hydrogène sulfuré dégagé dans une solution de soude; on évite ainsi le dégagement d'un gaz fort toxique en même temps qu'on régénère en partie le sulfure de sodium. On agite continuellement et on arrête quand la réaction du liquide est devenue nettement acide. On lave le précipité à l'eau bouillante, tant que l'eau de lavage se trouble par le nitrate d'argent, on égoutte sur des toiles et on sèche à l'air.

Le soufre précipité est une poudre très fine et presque blanche, dont l'odeur rappelle celle de l'hydrogène sulfuré. Prunier² a montré qu'il est formé par un mélange de soufre amorphe soluble, d'une petite quantité de soufre insoluble avec des proportions variables de soufre nacré et de bisulfure d'hydrogène dissous dans le soufre lui-même.

Sulfoïde. — On a donné le nom de sulfoïde à une variété de soufre qui se prépare comme le soufre précipité en présence d'albumine. Le sulfoïde renferme 80 p. 100 de soufre soluble dans le sulfure de carbone.

Propriétés et usages. — Le soufre est employé comme médicament depuis la plus haute antiquité. Il

est stimulant, laxatif, antiseptique, parasiticide. On l'emploie à l'intérieur sous la forme de pilules ou de pastilles soufrées; il entre dans la composition de certains électuaires; il sert aussi à la préparation de nombreux médicaments externes, pommade soufrée, glycérolé de soufre. Le soufre précipité est plus actif que le soufre lavé; il doit cette activité spéciale à son plus grand état de division, et surtout au bisulfure d'hydrogène qui apporte avec lui les propriétés des sulfures; mais cette activité diminue avec le temps, par suite de la disparition du bisulfure d'hydrogène et du retour du soufre à la forme octaédrique.

Enfin, nous devons mentionner l'emploi de grosses quantités de fleur de soufre ordinaire pour combattre la maladie de la vigne connue sous le nom d'oïdium.

Phosphore. — La préparation du phosphore se trouvera dans le livre sur les *Petites industries des métaux*.

On le rencontre dans le commerce sous deux formes : le *Phosphore blanc*, et le *Phosphore rouge* qui résulte de l'action de la chaleur sur le phosphore blanc.

Le phosphore est peu employé en médecine à l'état libre. A l'intérieur, on l'utilise rarement sous la forme de potions qu'il faut doser avec le plus grand soin, car il est toxique.

La *Poudre de phosphore*, destinée à l'usage externe, s'obtient en agitant le phosphore fondu sous l'eau dans un flacon bouché, jusqu'à refroidissement; elle est plus fine si l'on a dissous dans l'eau une substance capable de faire varier la tension superficielle.

Le phosphore sert aussi à préparer l'*Huile phosphorée*,

la *Potion phosphorée*; les *Pâtes phosphorées* destinées à la destruction des animaux nuisibles.

L'industrie pharmaceutique utilise le phosphore pour préparer l'acide phosphorique pur et les hypophosphites.

Arsenic. — L'arsenic se retire du mispickel, par calcination ménagée.

Ou bien, par la réduction, au moyen du charbon, de l'acide arsénieux, qui provient lui-même du grillage des arséniures naturels. On mélange 50 kilogrammes d'acide arsénieux vitreux pulvérisé avec 12 kilogrammes de coke pulvérisé; on place ce mélange dans des pots de fonte et on chauffe avec de la houille. L'arsenic se sublime.

L'arsenic présente l'aspect métallique; il est gris d'acier quand il est récemment préparé; il se ternit rapidement à l'air. $D = 5,75$. Il se volatilise sans fondre vers 180° . Il peut, comme le phosphore, exister sous différentes formes allotropiques.

C'est un corps très peu usité à l'état libre; il sert presque exclusivement dans la médecine vétérinaire, et dans la préparation du papier tue-mouches. Ses combinaisons organiques (cacodylates, arrhénal, atoxyle, etc.) ont acquis une grosse importance en médecine.

Charbons. — Quelques charbons artificiels sont employés en médecine, on utilise surtout la poudre de charbon végétal et, plus rarement, le noir de fumée et la suie.

Charbon de bois. — Le charbon de bois ordinaire du commerce est obtenu par le procédé des meules. Il n'est pas utilisé pour la préparation des produits pharmaceu-

tiques. On se sert de charbons plus légers (charbons de peuplier, de saule, de bourdaine) obtenus par la carbonisation du bois en vase clos, ou en cornues ; on recueille les parties volatiles qui permettent d'obtenir différents produits accessoires (alcool méthylique, acide acétique...). Enfin, on pulvérise finement le charbon ainsi préparé.

Le charbon végétal est amorphe, insoluble dans les divers dissolvants. La propriété qui le fait employer en thérapeutique est son pouvoir absorbant considérable, surtout pour les gaz qui se dissolvent dans l'eau.

Un volume de charbon de bois absorbe environ :

90	volumes de gaz ammoniac
85	— — chlorhydrique
65	— — sulfureux
55	— — sulfhydrique
35	— — carbonique

Ce pouvoir absorbant est plus considérable pour les charbons de bois dur que pour les charbons de bois léger. Il diminue avec la température.

Le charbon de bois possède en outre la propriété de retenir certaines substances. Il jouit de propriétés décolorantes et désinfectantes bien connues.

Anciennement, on employait aussi le charbon de fucus, qui contient de l'iode et qui se rapproche du charbon d'éponge ou *Eponge torréfiée* du Codex.

Le charbon végétal sert comme désinfectant et anti-putride. On l'emploie à l'intérieur (*Charbon de Belloc*), pour la préparation des papiers carbonifères, des glous fumants.....

Noir de fumée. — Pour le préparer, on brûle des

résines ou des matières capables de brûler avec une flamme fuligineuse, et on envoie les fumées dans une grande chambre de condensation, puis dans des sacs en toile où il se condense.

On obtient maintenant un noir de fumée très fin et d'excellente qualité en décomposant l'acétylène par la chaleur.

Le noir de fumée était anciennement employé en médecine sous le nom de *Caustique noir de Bretonneau* (mélange intime de 1 partie de noir avec 3 parties d'acide sulfurique).

Suie. — Par son mode de formation et par sa composition, elle se rapproche du noir de fumée. A côté de ce dernier, elle renferme les produits accessoires de la décomposition pyrogénée du bois, l'acide acétique, la créosote, des sels ammoniacaux.

Elle fait partie des *Gouttes amères de Baumé*.

CHAPITRE II

EAUX. — EAU OXYGÉNÉE

EAUX

L'eau, qui est l'une des matières premières les plus indispensables à toute industrie, ne l'est pas moins à la préparation des substances pharmaceutiques. Lorsqu'il s'agit de fabrications effectuées sur de grosses quantités (magnésie, sulfate de quinine...), on se sert le plus souvent d'eau ordinaire, bien que l'emploi de l'eau distillée soit préférable, étant donné l'usage des produits fabriqués; malheureusement le prix de revient à atteindre ne

permet pas toujours à l'industriel de s'arrêter à cette considération. L'eau distillée peut être économiquement remplacée par l'eau de condensation des tuyauteries de vapeur, mais celle-ci est toujours insuffisante pour alimenter les besoins de l'usine.

Parmi les formes principales sous lesquelles l'eau est utilisée en pharmacie, nous devons citer : l'*Eau distillée*, les *Eaux distillées médicinales* ou *Hydrolats*, et enfin les *Eaux minérales* dont les applications médicales sont si nombreuses.

Eau distillée. — Elle s'obtient par la distillation de l'eau ordinaire.

Il est préférable, afin d'éviter l'encrassement trop rapide de la chaudière, d'éliminer les sels de chaux que renferme l'eau à distiller par l'addition de quantités convenables de chaux et de carbonate de soude, quantités qui sont déterminées par un essai préalable.

Cette distillation s'effectue dans un alambic en cuivre. Celui-ci se compose d'une cucurbite chauffée directement par le foyer, d'un chapiteau, et d'un serpentín refroidi par un courant d'eau froide, qui arrive par le bas. Le serpentín doit être en étain ou en cuivre étamé; on ne doit pas employer le plomb qui est attaqué par l'eau distillée.

L'eau est chauffée jusqu'à l'ébullition que l'on maintient, sans exagérer la rapidité de la distillation, afin d'éviter les projections et les entraînements mécaniques. Les premières portions sont rejetées, car elles sont chargées de gaz carbonique si l'on distille de l'eau ordinaire, et elles peuvent renfermer de l'ammoniaque si l'eau a subi une purification à la chaux.

On recueille à la suite environ les trois quarts du volume introduit primitivement dans la cucurbité; en prolongeant la distillation, on s'exposerait à décomposer les chlorures et au passage de l'acide chlorhydrique dans l'eau distillée.

On rend souvent cette préparation plus économique, et continue, en alimentant la cucurbité avec l'eau du réfrigérant, déjà échauffée par la condensation de la vapeur. Mais ce procédé présente l'inconvénient de ne pas permettre la séparation des premières portions de la distillation et, par conséquent, fournit une eau moins pure, bien que suffisante pour la plupart de ses usages.

L'eau distillée est le dissolvant le plus employé en pharmacie.

Eaux médicinales ou Hydrolats. — Les hydrolats sont des eaux chargées des principes volatils des plantes par la distillation de celles-ci avec l'eau.

Pour que les matières à distiller avec l'eau ne soient pas altérées, on les place dans un panier ou sur une grille; on met un excès d'eau et on distille jusqu'à ce que l'on ait obtenu la quantité indiquée par le Codex.

Ces eaux ne se conservent pas très bien. Elles se remplissent rapidement de matières floconneuses, qui sont des végétaux microscopiques, et qui les rendent bientôt filantes comme du blanc d'œuf; elles perdent leur odeur, deviennent acides et finalement prennent une odeur putride. Quand la putréfaction n'est pas très avancée, on peut, d'après M. Charles¹, leur rendre leur fluidité en les agitant avec 2 ou 3 grammes de sous-nitrate de bismuth par litre.

On doit les conserver à l'abri de l'air et de la lumière.

On a proposé de les préparer en triturant une petite quantité d'essence avec la magnésie, qu'on agite ensuite avec l'eau; l'emploi de la magnésie a pour but de maintenir l'essence dans un grand état de division, de façon à permettre à l'eau d'en absorber autant que possible; il suffit ensuite de filtrer le mélange. On obtient ainsi un produit aussi aromatique que l'eau distillée sur la plante, mais on ne peut le recommander, car il est évident qu'il ne peut posséder toutes les propriétés thérapeutiques de celui obtenu par distillation.

Eaux minérales. — On appelle ainsi des eaux potables douées de propriétés médicamenteuses par suite de leur température ou de leur composition spéciale.

La température de ces eaux permet de les diviser en *eaux chaudes* (ou thermales) quand leur température est fixe et supérieure à 25 ou 30°; et *eaux froides* dans le cas contraire.

Ces eaux se sont chargées de différentes substances au contact des couches terrestres qu'elles ont traversées. On y trouve le plus fréquemment du gaz carbonique, des bicarbonates alcalins et alcalino-terreux, des sulfates, des chlorures, des phosphates, des sels ferreux, des arsénates, des composés organiques (acides crénique et apocrénique combinés au fer et au manganèse), des matières organiques (glairine, barégine). Enfin, on a retiré de l'hélium d'un grand nombre d'eaux minérales; et, d'après certains auteurs, la présence de cet élément est corrélatrice de celle de substances radio-actives. La présence de ces dernières explique ce fait bien connu, que les eaux minérales sont plus actives à leur sortie de la source que lorsqu'elles ont été conservées.

Nous ne pourrions donner la composition complète des eaux minérales sans sortir du cadre de cet ouvrage. Nous nous bornerons à en indiquer les différentes sortes. M. A. Gautier² divise les eaux minérales en :

1^o *Eaux acidulées (ou carboniques)*, caractérisées par un excès d'acide carbonique et une faible proportion de carbonates. Elles sont gazeuses. Elles peuvent être *alcalines*, comme celles de Seltz, Pougues, Soultzmat, Vals, Saint-Allyre; *calcaires*, comme celle de Saint-Galmier, Condillac; *ferrugineuses*, comme celles de Bussang, Spa; *siliciques*, comme celles du Mont-Dore.

2^o *Eaux alcalines*, renfermant une forte proportion de bicarbonates alcalins, surtout de bicarbonate de soude. Plusieurs renferment de la lithine. On y rencontre parfois des traces de chaux, de fer, de silice, d'acide borique, d'iode et d'arsenic. Quand la proportion de bicarbonate de soude atteint $\frac{1}{4}$ à 10 grammes par litre, on les appelle *eaux alcalines fortes* : Vichy, Vals, Ems; pour une teneur inférieure à $\frac{1}{4}$ grammes, ces ont des *eaux alcalines faibles* : Royat, Nérès, Vals. D'autres sont *silicatées* : Plombières, Mont-Dore; ou *chlorurées* : Royat, Châtel-Guyon.

3^o *Eaux chlorurées*, de saveur salée et chargées de chlorure de sodium; avec des traces de calcium, potassium et magnésium, une petite quantité de sulfates et souvent un peu d'iodures et de bromures. Les unes sont *chaudes* : Baden, Bourbonne, Wiesbaden..., les autres sont *froides* : Hambourg, Dax; elles peuvent encore être *sulfatées* : Carlsbad, Friedrichshall, Marienbad.... *carbonatées* : Châtel-Guyon; *lithinées* : Sautenay.

4^o *Eaux bromurées et iodurées*, renferment surtout des bromures et des iodures alcalins : Kreuznach, Kissingen, Salins, Heilbronn, Tœplitz...

5° *Eaux sulfatées*, rarement thermales, mais souvent un peu alcalines. Elles sont généralement purgatives. Elles peuvent être *sodiques*: Carlsbad, Carabana; *magnésiennes*: Epsom, Sedlitz, Pullna, Hunyadi-Janos; *calciques*: Louèche, Contrexéville, Martigny...

6° *Eaux phosphatées*, contenant au moins 20 centigrammes de phosphate par litre. L'eau de Viry Châtillon renferme près de 180 milligrammes de phosphate de chaux par litre.

7° *Eaux arsenicales*, contenant au moins 2 milligrammes d'arsenic par litre. L'eau de la Bourboule en renferme jusqu'à 15 milligrammes par litre.

8° *Eaux sulfureuses*, qui renferment de l'hydrogène sulfuré et des sulfures.

Les eaux sulfureuses proprement dites contiennent de 2 à 8 centigrammes de sulfure de sodium avec un peu de chlorure, de carbonate, de silicate de sodium, et des traces d'hydrogène sulfuré, d'iode, d'acide borique. Il s'en dégage souvent de l'azote, chargé d'argon et d'hélium: Cauterets, Barège. A leur sortie de la source, elles sont thermales et renferment deux substances organiques, l'une soluble, la *barégine*, l'autre insoluble et organisée, la *glairine*. On y trouve aussi parfois des *beggiatoa* appelés aussi *sulfuraire*. Les *eaux sulfhydriquées* renferment de l'hydrogène sulfuré à l'état libre: Aix, Vernet; et sont souvent sulfatées: Uriage, Aix-la-Chapelle. Le sulfure renfermé dans les eaux peut aussi être du sulfure de calcium provenant de la réduction partielle des sulfates: Enghien, Saint-Amand.

Ces eaux s'altèrent à l'air, il se sépare du soufre et souvent la totalité du sulfure disparaît.

9° *Eaux ferrugineuses*, caractérisées par la présence de

50 milligrammes au moins, par litre, de sulfate, de bicarbonate ou de crénate de fer. Elles contiennent souvent des traces d'arsenic. Dans les plus communes, le fer se trouve à l'état de bicarbonate qui se décompose facilement avec formation d'un dépôt ocreux: Spa, Orezza, Hambourg. Dans les terrains pyriteux, le fer s'y trouve à l'état du sulfate ferreux: Passy, Gransac. Les plus stables sont celles dans lesquelles le fer est combiné à l'acide crénique (ou apocrénique): Forges, Bussang.

Eaux minérales artificielles. — L'emploi toujours croissant des eaux minérales naturelles, ainsi que leur facile altérabilité a fait penser à leur reproduction artificielle. Au premier abord, cette reproduction paraît toute simple et il semble qu'il n'y ait qu'à introduire dans une eau potable ordinaire les divers éléments trouvés dans les eaux minérales. Mais l'analyse d'une eau minérale est chose fort difficile, et en admettant même que tous les corps simples s'y trouvant soient connus, il nous est encore impossible de savoir la manière dont ils sont associés entre eux.

Les eaux minérales artificielles ne peuvent donc être que des imitations assez grossières, et à part quelques types très simples, elles n'ont jamais supplanté les eaux naturelles. Leur fabrication se réduit à quelques préparations qui correspondent aux principaux types d'eaux minérales naturelles.

Pour les préparer, on choisit d'abord une bonne eau potable, non séléniteuse. Ensuite, on y dissout les substances que l'analyse a reconnues dans l'eau à reproduire et on gazéfie; ou bien, on dissout ces substances dans très peu d'eau et on ajoute de l'eau gazeuse sursaturée d'acide carbonique.

La plus employée des eaux minérales artificielles est l'eau de Seltz, dont la préparation est trop connue pour qu'il soit nécessaire de la reproduire ici.

Quant aux autres types d'eaux minérales artificielles, nous nous bornerons à reproduire les principales formules employées dans les hôpitaux de Paris :

Eau de Vichy

Bicarbonate de soude.	600 grammes.
Sulfate de soude.	50 —
— de magnésie	50 —
Sel marin.	50 —
Eau gazeuse.	Q.S.
Pour 100 bouteilles (65 litres environ).	

Eau de Contrexéville

Bicarbonate de soude.	100 grammes.
Sulfate de soude.	300 —
— de magnésie	300 —
Sel marin.	100 —
Eau gazeuse.	Q.S.
Pour 100 bouteilles.	

Eau de Pulna

Sulfate de magnésie.	1 500 grammes.
— de soude.	1 500 —
Sel marin.	500 —
Eau gazeuse.	Q.S.
Pour 100 bouteilles.	

Eau de Sedlitz

Sulfate de magnésie.	4 kgr. 500
Eau gazeuse.	Q.S.
Pour 100 bouteilles.	

Eau de Spa

Sulfate de fer.	18 grammes.
Crème de tartre	280 —
Carbonate de soude cristallisé.	280 —
Sel marin.	80 —
Eau gazeuse.	Q.S.
Pour 100 bouteilles.	

Eau sulfureuse

Monosulfure de sodium cristallisé	25 grammes.
Eau distillée.	Q.S.
Pour 100 bouteilles.	

Les formules suivantes, également employées par les hôpitaux, se rapprochent des précédentes :

Eau de Vichy artificielle

Bicarbonate de soude.	4 grammes.
Sulfate de soude.	0 gr. 10
— de magnésie.	0 gr. 10
Chlorure de sodium.	0 gr. 10
Tartrate de potasse et de fer.	0 gr. 01
Eau gazeuse.	650 grammes.

Eau acidulée saline

Chlorure de sodium.	1 gr. 10
— de calcium.	0 gr. 33
— de magnésium.	0 gr. 27
Carbonate de soude cristallisé.	0 gr. 90
Sulfate de soude.	0 gr. 10
Eau gazeuse.	650 grammes.

Eau alcaline gazeuse

Bicarbonate de soude.	3 gr. 12
— de potasse.	0 gr. 23
Sulfate de magnésie.	0 gr. 35
Chlorure de sodium.	0 gr. 08
Eau gazeuse.	650 grammes.

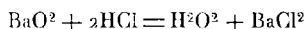
Eau ferrée gazeuse

Bitartrate de potassium.	0 gr. 56
Carbonate de soude cristallisé.	0 gr. 56
Chlorure de sodium.	0 gr. 16
Sulfate ferreux.	0 gr. 16
Eau gazeuse.	650 grammes.

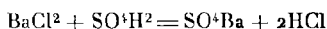
Eau magnésienne gazeuse

Sulfate de magnésie.	53 grammes.
Carbonate de soude cristallisé	70 —
Eau gazeuse.	650 —

Eau oxygénée, H²O².— Thénard¹, à qui l'on doit la découverte de l'eau oxygénée, préparait ce corps en décomposant le bioxyde de baryum par l'acide chlorhydrique



L'acide chlorhydrique était régénéré par l'action de l'acide sulfurique avec précipitation de sulfate de baryte



et la liqueur acide, additionnée d'une nouvelle proportion de bioxyde de baryum. Ces opérations étaient répétées un certain nombre de fois de façon à obtenir une eau oxygénée assez concentrée. Finalement, on précipitait le chlorure de baryum par le sulfate d'argent.

Ce procédé est long et délicat. Dans l'industrie, on traite le bioxyde de baryum par un acide qui forme immédiatement un sel de baryum insoluble, et on concentre ensuite, si cela est nécessaire, par évaporation dans le vide et cristallisation fractionnée.

Préparation. — On commence par préparer de la baryte en calcinant du nitrate de baryum pur dans des

cuvettes réfractaires placées dans un four à moufle. Après refroidissement, on concasse la baryte en petits morceaux et on la chauffe au rouge dans un gros tube de fonte traversé par un courant d'air. On obtient une masse poreuse de bioxyde de baryum ; on la pulvérise et on en fait une bouillie épaisse qui ne doit pas durcir après un jour, on passe au tamis.

Cette bouillie est traitée dans des vases en plomb par la quantité nécessaire d'acide fluorhydrique dilué ; il se forme du fluorure de baryum insoluble et de l'eau oxygénée.

On mélange tout d'abord l'acide et l'eau, et on ajoute la bouillie de bioxyde par portions en agitant constamment. On peut obtenir une eau oxygénée neutre si l'on a soin de ne pas ajouter un excès de l'un des deux réactifs. On ajoute ensuite parfois un peu de phosphate de soude pour précipiter les petites quantités de fer et d'alumine qui pourraient se trouver dans la solution. Enfin, on ajoute le plus souvent un peu d'acide sulfurique pour éviter la décomposition de la liqueur ; il est facile d'éliminer cet acide sulfurique au moment de l'emploi de l'eau oxygénée, par addition d'une quantité convenable de baryte.

Les formules suivantes, également employées par les hôpitaux, se rapprochent des précédentes :

Un kilogramme de bioxyde sec peut donner 4 litres d'eau oxygénée à 12 volumes avec environ 300 grammes d'acide fluorhydrique ordinaire.

L'eau oxygénée peut aussi être préparée à partir du bioxyde de sodium, dont les applications industrielles deviennent tous les jours plus nombreuses. Le bioxyde de sodium est traité par l'acide fluorhydrique dilué, et

le fluorure de sodium formé est ensuite précipité par le fluorure d'aluminium à l'état de fluorure double (cryolithe). Mais ce procédé ne peut remplacer le précédent pour la préparation de l'eau oxygénée médicale, car il donne plus difficilement un produit pur.

Un point intéressant de l'histoire de l'eau oxygénée est l'obtention relativement facile de ce corps à l'état pur et cristallisé. Lorsqu'on refroidit, au moyen de l'acétone et de la neige carbonique, une eau oxygénée aussi concentrée que possible, elle se solidifie en une masse résistante. Si, maintenant, nous amorçons avec ces cristaux une eau oxygénée concentrée (80-90 p. 100) refroidie à -8 ou -10° , il se forme immédiatement de magnifiques cristaux en aiguilles, transparents comme de l'eau, qui bientôt envahissent toute la masse. En jetant l'eau mère des cristaux et en laissant reprendre l'état liquide par fusion on obtient par une deuxième cristallisation du peroxyde d'hydrogène exempt d'eau, répondant à la formule H^2O^2 , et fondant vers -2° .

Ce peroxyde d'hydrogène anhydre semble être facilement transportable sans altération. Il serait donc intéressant de le voir entrer dans la pratique, puisqu'il permettrait d'obtenir instantanément une solution absolument pure d'eau oxygénée de titre déterminé, ce qui serait très précieux pour les applications médicales qui exigent une eau oxygénée neutre et pure.

Sous le nom de *Perhydrol*, la maison Merck, en Allemagne, fournit des solutions d'eau oxygénée pure à 30 p. 100 H^2O^2 , soit 100 volumes.

Purification. — L'eau oxygénée commerciale est rarement pure. On peut éliminer les impuretés en traitant pas la baryte, on filtre et on acidule par une trace d'acide

sulfurique pour la rendre plus stable; on précipite cet acide par la baryte au moment de l'emploi.

M. Schiloff¹ a proposé, pour purifier l'eau oxygénée, de la traiter par l'éther après l'avoir rendue légèrement alcaline; l'éther enlève la moitié environ du bioxyde d'hydrogène; la solution éthérée est assez stable pour être évaporée.

On peut éviter ces purifications, qui sont toujours délicates, en préparant l'eau oxygénée avec de l'acide fluorhydrique pur et du bioxyde de baryum pur. Le bioxyde de baryum pur s'obtient facilement en traitant la baryte par un excès d'eau oxygénée commerciale; on obtient un précipité d'hydrate de bioxyde de baryum. BaO^2 , $10H^2O$, qu'on dessèche rapidement dans le vide.

Usages. — L'application la plus importante de l'eau oxygénée est la décoloration des tissus.

La thérapeutique utilise ses propriétés antiseptiques très marquées. Pour arrêter les fermentations, elle paraît moitié plus active que le sublimé sans être toxique par elle-même. On se sert d'une solution à 10 vol. (3 p. 100 environ de peroxyde d'hydrogène) dont l'action antiseptique équivaut sensiblement à celle du sublimé au 1/1000.

On s'en sert aussi contre la diphtérie, contre la phtisie, pour le pansement des plaies de mauvaise nature, dans les affections des voies urinaires. Elle s'emploie parfois à l'intérieur, à la dose de 4 grammes de la solution à 3 p. 100, contre les fermentations intestinales.

Dosage. — Pour titrer l'eau oxygénée on remplit de mercure une éprouvette graduée; on renverse cette éprouvette sur la cuve à mercure et on y introduit

5 centimètres cubes de l'eau en question, puis 50 centigrammes de bioxyde de manganèse. L'eau oxygénée se décompose et quand le volume de gaz n'augmente plus on note l'oxygène dégagé; il doit être de 50 centimètres cubes pour la solution officinale.

Oxols. — Les oxols sont des mélanges d'une solution d'eau oxygénée à 3 p. 100 avec 32-38 p. 100 d'alcool dans lequel on a dissous 1 p. 100 de menthol (*Menthoxol*), 1 p. 100; de camphre (*Camphoroxol*), ou 2 p. 100 de naphthol (*Naphtoxol*). Ce sont des antiseptiques.

CHAPITRE III

HYDRACIDES ET ACIDES OXYGÉNÉS

HYDRACIDES

La préparation des hydracides, et principalement celle des acides fluorhydrique et chlorhydrique, ne ressort pas du domaine de l'industrie pharmaceutique qui se les procure à leurs sources, s'assure de leur pureté et au besoin les purifie de nouveau. Nous rappellerons donc très brièvement leur origine et nous indiquerons le moyen de les obtenir purs.

Acide fluorhydrique. — L'acide fluorhydrique provient de l'attaque de fluorure de calcium (fluorine) par l'acide sulfurique.

L'acide commercial peut être purifié de la façon suivante : on le divise en deux parties égales, on sature

l'une par le carbonate de potassium et on ajoute la seconde. Il se forme du fluosilicate de potassium insoluble, et du fluorhydrate de fluorure, KF, HF , qu'on fait cristalliser. Ce dernier, décomposé par la chaleur, fournit de l'acide fluorhydrique pur, qui peut être liquéfié ou dissous dans l'eau.

L'acide fluorhydrique anhydre bout à $19^{\circ}4$. Il est très soluble dans l'eau, avec laquelle il forme plusieurs hydrates.

Cet acide jouit de propriétés antiseptiques énergiques. Quand il est pur, ses vapeurs paraissent sans inconvénients sérieux sur les organes respiratoires; on a essayé de l'appliquer en inhalations contre la tuberculose. A la dose de quelques milligrammes par litre, il s'oppose au développement des bactéries, en respectant celui des levures, ce qui le fait employer en distillerie. Les sels de l'acide fluorhydrique, et plus particulièrement son sel d'ammonium, jouissent également de propriétés antiseptiques.

Acide chlorhydrique, HCl. — L'acide chlorhydrique du commerce est le résidu de la fabrication du sulfate de soude préparé en attaquant le sel marin par l'acide sulfurique.

La purification de cet acide est assez délicate. Elle peut se faire simplement par addition de 2 à 3 p. 100 d'étain qui précipite l'arsenic et ramène le chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux beaucoup moins volatil. On décante et on distille. Pour appliquer ce procédé, il faut que l'acide chlorhydrique ait une densité supérieure à 1,125; si la densité était inférieure, l'arsenic ne se trouverait plus entièrement à l'état de

chlorure, mais en partie à l'état d'acide arsénieux, et il serait incomplètement précipité.

On pourrait encore précipiter l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

Le Codex recommande de préparer de préférence l'acide chlorhydrique au moyen du sel marin purifié et de l'acide sulfurique pur. On emploie les proportions suivantes :

Sel marin	15 parties.
Acide sulfurique pur (D = 1,84).	25 —
Eau distillée.	8 —

Le gaz dégagé est lavé dans un flacon renfermant de l'acide chlorhydrique concentré et pur, puis reçu dans de l'eau distillée.

L'acide chlorhydrique est un gaz très soluble dans l'eau, qui en dissout plus de 500 volumes. Il forme plusieurs hydrates.

C'est un adjuvant très puissant pour la pepsine et les préparations digestives à base de pepsine. Il a été administré avec succès contre les accès de goutte; on l'a aussi prescrit sous la forme de gargarisme, de lotions, bains, injections, etc. En pharmacie, il sert encore à préparer la limonade chlorhydrique.

Acide Bromhydrique, HBr. — Dans l'industrie pharmaceutique, l'acide bromhydrique est le plus souvent un résidu de fabrication qui provient de la préparation de divers bromures organiques par l'action du brome sur un composé organique, comme par exemple la préparation du bromure de camphre par l'action du brome sur le camphre. Pour purifier le gaz dégagé, on

le fait passer dans des tubes remplis de verre humide saupoudré de phosphore rouge qui retient le brome entraîné, puis on le recueille dans l'eau distillée.

Lorsque l'acide ainsi obtenu est en quantité insuffisante, on le prépare en décomposant le bromure de phosphore par l'eau, comme cela se fait dans les laboratoires (Jungfleisch¹).

Le Codex prescrit la décomposition du bromure de baryum par l'acide sulfurique avec les proportions suivantes :

Bromure de baryum cristallisé.	50
Eau distillée.	100
Acide sulfurique officinal.	15

On dissout le bromure de baryum dans l'eau, on ajoute l'acide sulfurique étendu de deux parties d'eau et refroidi. On agite, on laisse en contact pendant six heures et on distille.

L'acide bromhydrique est un gaz très soluble dans l'eau, qui à 0° en dissout 600 volumes. Il convient de conserver ses solutions à l'obscurité, car à la lumière il y a peu à peu mise en liberté de brome.

Il sert à la préparation de certains bromures minéraux et de bromhydrates d'alcaloïdes.

Acide iodhydrique, HI. — Cet acide, qui se prépare par l'action de l'eau sur l'iode et le phosphore, est très rarement employé en pharmacie.

Acide cyanhydrique, Acide prussique, HCN. — Nous ne parlerons pas de la préparation de l'acide cyanhydrique anhydre, qui est sans usages médicaux. Pour éviter les accidents dus à la grande toxicité de ce

corps, le Codex n'admet comme officinale que la solution au centième.

La solution d'acide cyanhydrique peut être préparée au moyen du ferrocyanure de potassium. Dans un ballon, on introduit 10 parties de ferrocyanure pulvérisé et on ajoute un mélange de 5 parties d'acide sulfurique officinal et 150 parties d'eau distillée. Ensuite on distille jusqu'à ce que le volume du liquide distillé soit de 100 c.c.

On pourrait aussi décomposer le cyanure de potassium par l'acide tartrique en solution suffisamment concentrée pour que le tartrate acide formé se dépose en majeure partie.



On ajoute à la solution filtrée la proportion d'eau nécessaire pour atteindre la dilution convenable. La quantité de crème de tartre qui reste en solution est très faible et est sans inconvénient pour les usages médicaux.

L'acide cyanhydrique est un sédatif puissant qui ne doit être administré qu'à doses très faibles. L'eau de laurier-cerise en renferme un à deux millièmes. On le trouve encore à l'état de traces dans le sirop d'orgeat et dans le looch blanc. On l'administre en potions, solutions ou sirops. Il ne sert presque jamais aux usages externes.

ACIDES OXYGÉNÉS

Acide azotique, NO³H. — L'acide azotique officinal se prépare, conformément au Codex, de la manière suivante :

Après avoir dilué l'acide du commerce de façon à l'amener à la densité 1,39, on ajoute du nitrate d'argent tant qu'il se forme un précipité de chlorure d'argent, puis environ un centième d'azotate de baryum pulvérisé. On laisse en contact pendant 12 heures, ensuite, on décante et on distille en présence d'un centième de bichromate de potasse ou d'un demi-centième d'urée, afin de détruire les vapeurs nitreuses.

L'acide officinal bout à 119° et se rapproche par sa composition (NO^3H , $2\text{H}^2\text{O}$), de l'acide commercial à 40° Baumé.

La médecine utilise parfois l'acide nitrique comme caustique. Il entre dans la préparation de l'alcool nitrique et de la limonade nitrique, peu employés.

Anhydride sulfureux, SO^2 . — L'industrie prépare le gaz sulfureux par la combustion des pyrites et le liquéfie dans des cylindres de fonte ou dans des siphons analogues aux siphons d'eau de Seltz, après l'avoir séparé des autres gaz par dissolution dans l'eau.

L'industrie pharmaceutique l'emploie pour la préparation des sulfites.

On utilise très fréquemment les propriétés antiseptiques et désinfectantes du gaz sulfureux. Quand il s'agit de procéder à une désinfection par le gaz sulfureux, on calfeutre toutes les ouvertures de la pièce à désinfecter et on ouvre un siphon de gaz sulfureux, ou bien on place dans une terrine environ 20 grammes de soufre par mètre cube contenu dans la pièce et on allume le soufre. On laisse agir quarante-huit heures avant d'ouvrir. Ensuite, il faut ventiler longuement pour chasser le gaz sulfureux.

Les fumigations sulfureuses sont très employées pour le traitement de la gale et des maladies de la peau.

Acide sulfurique, SO_4H^2 . — L'acide sulfurique du commerce, lorsqu'il est destiné aux usages pharmaceutiques, doit être purifié.

Ses principales impuretés sont : le plomb, les acides arsénieux et arsénique, les produits nitreux, l'acide nitreux, l'acide sélénieux et quelques sels minéraux.

L'acide ordinaire est dilué à 45-50° B^é et traité par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite l'arsenic, le plomb et le sélénium ; cette précipitation peut aussi se faire au moyen du sulfure de baryum.

L'acide sulfurique est ensuite filtré sur un filtre en sable. On lui ajoute 2 à 3 millièmes de sulfate d'ammoniaque qui réagit sur les produits nitreux pour les ramener à l'état d'azote ou de protoxyde d'azote qui se dégagent. L'élimination des produits nitreux peut aussi se faire au moyen de l'acide oxalique qui se décompose en donnant de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique ; l'oxyde de carbone réagissant sur l'acide nitrique donne de l'acide carbonique et de l'azote.

Après cette purification, l'acide est concentré. Pour l'obtenir tout à fait pur, il faut le distiller. La distillation qui se fait dans des cornues en verre est assez délicate par suite de la difficulté d'obtenir une ébullition régulière ; le liquide se surchauffe très facilement, et de violents soubresauts brisent la cornue. On facilite la formation régulière des bulles gazeuses par l'addition de fils de platine ou de morceaux de silex, on chauffe le liquide au voisinage de la surface au moyen d'une grille annulaire, et on recouvre le dôme de la cornue d'une

feuille de tôle recourbée afin d'éviter la condensation des vapeurs à la partie supérieure. Le col de la cornue communique avec un ballon dans lequel se condense l'acide sulfurique. On rejette le premier dixième de la distillation, car il peut renfermer des traces d'acides sulfureux et chlorhydrique, et on recueille ensuite les deux tiers.

L'acide sulfurique est un liquide incolore de consistance huileuse. Sa densité est 1,843 à 15°; il bout à 326°. C'est l'acide officinal. Le Codex mentionne aussi l'acide sulfurique dilué au dixième (1 p. d'acide et 9 p. d'eau).

La médecine l'utilise comme astringent, rafraîchissant et caustique.

L'*Eau de Rabel* est obtenue en mélangeant 100 grammes d'acide sulfurique, 300 grammes d'alcool à 90°, et 4 grammes de pétales de coquelicot.

L'*Eau antiputride de Beaufort* n'est qu'un mélange de 32 grammes d'acide sulfurique avec 500 grammes d'eau.

La *Limonade sulfurique* renferme 20 grammes d'acide sulfurique dilués dans 1000 grammes d'eau.

L'*Eau d'arquebuse de Thédén* est formée de 50 grammes d'acide sulfurique au dixième, 325 grammes d'alcool, 325 grammes de vinaigre et 100 grammes de sucre blanc.

L'*Elixir acide de Brugnatelli* s'obtient en faisant macérer pendant 8 jours; 10 grammes de feuilles de menthe poivrée, 10 grammes de feuilles de menthe frisée, 5 grammes de cannelle, 5 grammes de girofle, 5 grammes de gingembre, dans un mélange de 400 grammes d'alcool à 60° et 50 grammes d'acide sulfurique concentré.

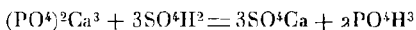
L'*Elixir de Haller* renferme parties égales d'alcool à 80° et d'acide sulfurique dilué (1 p. d'eau, 9 p. d'acide).

Le *Caustique sulfo-safrané* de Velpeau renferme 20 grammes d'acide sulfurique et 10 grammes de poudre de safran.

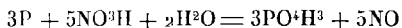
L'*Acide sulfurique fumant* a été utilisé par Robin dans le traitement de la pyorrhée alvéolaire.

L'industrie pharmaceutique utilise en outre l'acide sulfurique pour la préparation de nombreux dérivés (éthers sulfuriques, acides sulfoniques, etc...).

Acide phosphorique, PO³H³. — L'acide phosphorique se prépare industriellement, soit en décomposant le phosphate de chaux par l'acide sulfurique



soit en oxydant le phosphore par l'acide azotique



1° Les phosphates sont réduits en poudre très fine et traités par l'acide sulfurique à 51° B^é dans de grands bacs en bois doublés de plomb, chauffés à la vapeur et munis d'agitateurs mécaniques. Après 3 ou 4 heures la masse est filtrée pour séparer le sulfate de chaux, et l'acide phosphorique est concentré à une densité de 1,5 (environ 60 p. 100 d'acide PO³H³). Le sulfate de chaux est lavé avec de l'eau; et les liqueurs obtenues sont employées pour diluer l'acide sulfurique servant à attaquer le phosphate de chaux.

L'acide phosphorique préparé par ce procédé n'est jamais pur; il renferme un peu de sulfate de chaux et de phosphate monocalcique que l'acide sulfurique ne

peut transformer en acide phosphorique. Il ne peut servir comme acide médicinal, mais il est fréquemment utilisé pour la préparation d'autres produits phosphorés (phosphates métalliques, glycérophosphates, etc.).

2° L'acide phosphorique pur se prépare en oxydant le phosphore par l'acide azotique.

On traite, dans de grandes cornues en grès, 30 p. de phosphore par 200 p. d'acide azotique à 20° B°; l'acide azotique est ajouté peu à peu. Un serpentín permet de condenser l'acide azotique qui distille. On chauffe doucement au bain-marie jusqu'à ce que la réaction commence, et on continue d'ajouter l'acide nitrique jusqu'à ce que le phosphore soit disparu, en ayant soin de ne pas en introduire beaucoup à la fois, car la réaction serait trop vive. L'oxydation terminée, on concentre la solution acide à consistance sirupeuse, et on porte sa température à 150° pour chasser les dernières traces d'acide azotique. Cette dernière opération doit se faire dans une capsule d'argent ou de platine, car l'acide phosphorique attaque les silicates.

MM. Wengel et Rungen¹ réalisent une économie d'acide azotique en oxydant tout d'abord le phosphore par l'air.

Dans une auge en pierre, on place des morceaux de phosphore de façon que chacun d'eux soit à moitié recouvert d'eau et qu'ils ne puissent se toucher les uns les autres. On fait passer sur ces bâtons un courant d'air convenablement réglé. Après 15 jours on obtient une solution renfermant des acides phosphorique, phosphoreux et hypophosphorique; on la soutire et on la chauffe à 200° pendant une heure, ce qui transforme l'acide hypophosphorique en acides phosphorique et

phosphoreux. Elle renferme alors environ 89 p. 100 d'acide phosphorique. On l'étend de son poids d'eau distillée et on l'additionne d'acide nitrique pour oxyder l'acide phosphoreux; on chauffe d'abord vers 125° et on porte finalement la température à 140-150°.

L'acide phosphorique, PO^3H^3 , est un corps solide, cristallisé en prismes rhomboïdaux, fusibles à 41°75; il forme un hydrate $2\text{PO}^3\text{H}^3 + \text{H}^2\text{O}$, cristallisé en prismes clinorhombiques fondant à 27°. Sous l'action de la chaleur il se transforme à 212° en acide pyrophosphorique, et au rouge en acide métaphosphorique. Dilué à une densité de 1,35 il constitue l'acide phosphorique médicinal.

Il est administré à l'intérieur, comme tonique, sous la forme de sirop ou de pilules; il sert à préparer la limonade phosphorique au millième. On l'emploie aussi contre la dyspepsie; on admet que son action est moins irritante que celle des autres acides.

Anhydride arsénieux, As^2O^3 . — L'anhydride arsénieux provient: du grillage de divers arséniures métalliques (nickel, cobalt, cuivre...), il constitue alors un produit secondaire de l'industrie des métaux correspondants; ou de sulfoarséniures métalliques, particulièrement le mispickel, FeAsS .

L'acide arsénieux brut, venant des usines qui traitent les minerais de cobalt ou de nickel, ou du grillage du mispickel, est purifié par sublimation.

Cette opération se fait dans des pots en fonte de 1 m. 15 de hauteur et 0 m. 50 de diamètre. Ces pots sont placés au-dessus d'un foyer dont la flamme se rend dans une cheminée. On met dans chaque pot 175 kilogrammes

d'acide arsénieux brut, et on le recouvre d'un cylindre en fonte formé de trois pièces circulaires ayant chacune 0 m. 45 de hauteur. Ce cylindre est surmonté d'un chapiteau conique luté avec soin et terminé par un tuyau en tôle, qui aboutit dans une chambre de condensation. On chauffe à la houille; l'acide arsénieux se volatilise, il se condense sur les parois cylindriques et forme une couche vitreuse de 5 centimètres d'épaisseur; ce dépôt est blanc jusqu'au $\frac{1}{3}$ du cylindre; celui qui est à la partie supérieure est impur, il a besoin d'être raffiné de nouveau jusqu'à trois ou quatre fois. Le chapiteau et le tube en tôle renferment des fleurs que l'on recueille au bout d'un certain temps. La sublimation dure douze heures.

Le verre d'arsenic est trié en pur et impur. Le premier est enfermé dans des tonneaux revêtus intérieurement d'une toile goudronnée afin d'empêcher les poussières de sortir. Le second est sublimé de nouveau.

L'acide arsénieux est une masse blanche, cristalline, inodore, et de saveur faiblement âcre; il excite la salivation. Il est vitreux quand il est récemment sublimé, mais peu à peu il devient opaque de la surface au centre.

Ses emplois médicaux sont assez restreints. Il sert comme fébrifuge, anti-herpétique, anti-cancéreux, anti-goutteux. D'après Girbal¹, il est toléré jusqu'à la dose de 9 et 12 centigrammes par jour. A la dose de 2 centigrammes par jour, deux ou trois fois par semaine, il facilite la respiration et sert à combattre l'asthme. Il entre dans plusieurs préparations pharmaceutiques :

La *Liqueur de Fowler* est une solution au centième

d'acide arsénieux à l'état d'arsénite de potassium.

Eau distillée.	500 grammes.
Acide arsénieux.	5 —
Carbonate de potasse pur.	5 —
Alcoolat de mélisse.	15 —

La *Liqueur de Boudin* est une solution au millième d'acide arsénieux.

Le *Bain Tessier*, employé contre la gale rebelle du mouton, renferme :

Eau.	100 litres.
Sulfate de fer.	10 kilogrammes.
Acide arsénieux.	1 —

Le *Bain arsenical Trasbot* est préparé avec :

Eau.	100 litres
Sulfate de zinc.	5 kilogrammes.
Acide arsénieux.	1 —
Aloès.	500 grammes.

Les propriétés toxiques de l'acide arsénieux le font employer pour détruire les rats et autres animaux nuisibles. On le mélange pour cela à la farine, au suif, à l'axonge. Voici une composition très employée :

Suif	1 000 parties.
Farine	1 000 —
Acide arsénieux.	100 —
Noir de fumée.	10 —

Les naturalistes emploient un savon arsenical (*Savon de Becœur*) pour préserver les animaux empaillés de la destruction par les insectes.

Enfin, l'acide arsénieux sert à fabriquer des produits très importants, comme l'arrhénal, les cacodylates.

Oxydé par l'acide nitrique ($D=1,35$), il est transformé en *Acide arsénique*, lequel n'est pas usité en médecine, mais dont les sels ont reçu quelques applications; l'arséniate de potassium fait partie de la *Liqueur de Pearson*.

Acide borique, BO^3H^3 , *Sel sédatif de Homberg*. — L'acide borique se retire des suffioni de Toscane, ou bien de certains borates naturels (voyez *Petites industries des métalloïdes*).

Lorsqu'il est cristallisé en présence d'une trace d'albumine, l'acide borique forme des écailles blanches, nacrées, onctueuses au toucher.

L'acide borique est très employé comme antiseptique et comme sédatif. L'*Eau boriquée*, souvent employée en lotions, renferme 4 p. 100 d'acide borique. La *Pommade boriquée*, est de la vaseline qui renferme 12 p. 100 d'acide borique en poudre. La *Charpie boriquée de Lester* se prépare par simple immersion de la charpie dans l'eau boriquée.

Ce sont les propriétés antiseptiques de l'acide borique qui le font employer à la conservation des viandes de boucherie expédiées d'Amérique en Europe. L'*Aseptine* et l'*Amykas*, vendues dans le commerce pour la salaison des viandes, sont des préparations à base d'acide borique. Ce dernier est un acide très faible qui ne provoque aucun trouble dans les fonctions de la nutrition.

Souvent, on associe l'acide borique à d'autres agents antiseptiques, soit pour en cumuler les effets, soit pour augmenter la solubilité un peu faible de l'acide borique.

L'*Acide boro-tartrique* est simplement une solution

aqueuse de 15 parties d'acide borique et 2 parties d'acide tartrique, il possède des propriétés antiseptiques assez énergiques.

L'*Acide boroglycérique* s'obtient en chauffant 2 heures à 160—180° des poids égaux de glycérine et d'acide borique; c'est un liquide sirupeux très soluble proposé pour la conservation des substances alimentaires.

L'*Acide borophénique*, $C^6H^5O.BO^2H^2$, obtenu en chauffant l'acide borique avec l'acide phénique, a été proposé comme antiseptique puissant pour les usages chirurgicaux.

Les propriétés antiseptiques de l'acide borique sont encore utilisées en tannerie, pour éviter les fermentations, en agriculture, pour le chaulage des grains. On l'a proposé aussi pour combattre les maladies cryptogamiques qui infectent les végétaux utiles : mildew, charbon, oïdium.

Anhydrique chromique, CrO^3 . — L'anhydride chromique, improprement appelé *Acide chromique*, se prépare en décomposant le bichromate de potassium par l'acide sulfurique, préalablement débarrassé du plomb au moyen du sulfure de baryum, sans quoi l'acide chromique obtenu serait mélangé de chromate de plomb.

Dans une chaudière de plomb ou de fonte émaillée, on dissout 300 kilogrammes de bichromate de potassium dans 500 litres d'eau et on y verse peu à peu 400 litres d'acide sulfurique à 66°Bé, en agitant la masse qui s'échauffe beaucoup. L'addition de l'acide doit durer environ deux heures. On abandonne douze heures au repos. Il se dépose du sulfate de potassium;

on décante la solution dans une chaudière émaillée, à double fond, et on lui ajoute 150 litres d'acide sulfurique à 66° B°. On évapore à 100°, en envoyant de la vapeur dans le double fond jusqu'à ce que l'acide chromique commence à cristalliser. On fait écouler la masse dans des cristallisoirs en grès qui sont disposés dans un endroit frais. Après douze heures environ, il s'est déposé des cristaux d'acide chromique qui sont essorés dans une turbine dont le panier est en tôle émaillée; la liqueur mère est encore évaporée et mise à cristalliser.

L'acide obtenu n'est pas pur et retient une assez forte proportion d'acide sulfurique (jusqu'à 20 p. 100), et aussi du sulfate de potasse.

Pour le purifier, on lave les cristaux avec 50 litres d'acide azotique de densité 1,46 qui dissout le sulfate de potasse et l'acide sulfurique; on l'essore et on fait un nouveau lavage avec 25 litres d'acide azotique. Les cristaux essorés sont séchés à une douce chaleur sur des plaques en grès. L'acide nitrique est régénéré par distillation, 100 kilogrammes de bichromate fournissent environ 60 à 65 kilogrammes d'acide chromique sensiblement pur.

L'acide chromique peut encore être purifié par simple fusion, et décantation de l'acide sulfurique qui surnage avec la presque totalité des impuretés. Cette fusion doit être faite avec précaution, car l'acide chromique fond vers 170°, et à 193° il se décompose en oxygène et sesquioxyde de chrome.

La purification se fait avec plus de certitude par voie humide en ajoutant à la solution du produit brut du chromate de baryte en quantité strictement suffisante

pour précipiter l'acide sulfurique; on évapore ensuite la solution aqueuse pour faire cristalliser l'acide chromique.

On prépare aussi l'acide chromique en décomposant le chromate de baryum ou de plomb par l'acide sulfurique, ou le chromate de baryum par l'acide azotique.

L'électrolyse du bichromate de potassium ou de sodium permet d'obtenir l'acide chromique pur. Dans un vase de grès ou de verre, on place une solution de bichromate alcalin, et on y plonge un vase poreux également rempli de la solution de bichromate. On plonge dans chaque vase une lame de charbon ou de platine, on relie l'électrode du vase intérieur au pôle négatif d'une source d'électricité et l'électrode du vase extérieur au pôle positif. L'acide chromique s'accumule dans le vase extérieur, tandis que tout l'alcali passe dans le vase poreux. Il suffit de concentrer la solution d'acide chromique pour obtenir un produit pur.

L'acide chromique forme des cristaux d'une belle couleur rouge. C'est un oxydant très énergique. Dilué, il teint la peau en jaune; concentré, c'est un caustique énergique qui attaque et détruit les tissus.

La *Solution officinale* renferme 50 p. 100 d'acide chromique, $D = 1,47$. On l'emploie comme cautérisant. En solution diluée, l'acide chromique est un astringent qui durcit les tissus et sert à la conservation des pièces anatomiques. Il possède des propriétés antiseptiques marquées qui le font employer avec succès dans le traitement des processus inflammatoires et ulcéreux infectieux, et dans le traitement des affections de nature syphilitique, herpétique et diphtérique.

Anhydride osmique, OsO_4 . — L'anhydride osmique se prépare en grillant l'osmiure d'iridium dans un courant d'air sec; ou bien, en attaquant l'osmiure d'iridium par l'eau régale et en distillant plusieurs fois le produit.

Il forme de longs prismes d'une odeur de raifort, de saveur âcre et brûlante. Il fond à 40° et bout vers 100° . L'action de sa vapeur sur les voies respiratoires est très énergique; elle est vénéneuse, son meilleur antidote est l'hydrogène sulfuré; elle attaque la peau et y détermine une affection douloureuse.

C'est un antiseptique puissant. On l'emploie contre les névralgies, en injections hypodermiques d'une solution à 1 p. 100 (à la dose de 1 c.c.)

La *Solution de Flemming*, préparée avec :

15	volumes d'acide chromique à 1 p. 100
4	— — osmique à 2 p. 100
1	— — acétique,

est employée en fomentations et injections interstitielles dans le traitement du cancer.

L'acide osmique est fréquemment employé comme réactif en micrographie.

Anhydride vanadique, V_2O_5 . — L'anhydride vanadique s'obtient en chauffant la vanadate d'ammonium à 140° . Ce dernier se prépare au moyen du vanadate de plomb (voyez vanadate de sodium) ou à partir des scories vanadifères. Celles-ci sont traitées par l'acide chlorhydrique, et le vanadium est précipité à l'état de phosphate en même temps que le fer et l'alumine. Le précipité est grillé au rouge naissant afin de suroxyder le vanadium; on reprend le produit grillé par l'eau am-

moniacale; on fait bouillir la solution d'un jaune orangé, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, puis on précipite la métavanadate d'ammonium par l'addition de sel ammoniac en excès.

L'anhydride vanadique se présente, à l'état de pureté, sous la forme d'une poudre brune, extrêmement peu soluble dans l'eau.

Il produit des effets antiseptiques et cicatrisants; il convient particulièrement comme topique dans le traitement de diverses plaies de natures tuberculeuses et syphilitique, dans l'eczéma. D'une manière générale, il s'est montré très avantageux dans la pratique gynécologique.

L'*Oxydasine* est un mélange de 1 volume d'une solution d'acide vanadique à 0,5 p. 100 et de 2 volumes de glycérine.

Le *Citrozon* est du citrate de vanadium qui constitue le point de départ de différents produits pharmaceutiques; l'*Urolysine* ou quinocitrate de vanadium, obtenue en ajoutant au précédent 10 p. 100 d'acide quinique, a été préconisée dans les affections rénales et calculieuses; le *Nervol*, ou bromo-citrate de vanadium, qui renferme 10 p. 100 de bromure de lithium, est spécialement employé contre l'hystérie, les céphalalgies neurasthéniques et les insomnies.

Le *Ferrozon* est du vanadate de fer, poudre brun grisâtre, insoluble dans l'eau, qui réunit l'action du fer et celle de l'acide vanadique, ce dernier comme agent vecteur de l'oxygène dans l'organisme, secondant et complétant les effets du fer.

CHAPITRE IV

COMBINAISONS BINAIRES DES MÉTALLOÏDES

Parmi les combinaisons binaires des métalloïdes, un petit nombre sont employées en médecine. Nous mentionnerons l'ammoniaque, le protoxyde d'azote ou gaz hilarant, les iodures de soufre et d'arsenic, les sulfures d'arsenic et d'antimoine et le phosphure de zinc.

Ammoniaque, NH_3 . — L'Ammoniaque liquide officinale se prépare, d'après le Codex, en chauffant l'ammoniaque liquide du commerce dans un ballon et en dirigeant le gaz ammoniac dégagé, d'abord dans un flacon laveur contenant de la lessive de soude, puis dans un appareil de Woolf plongé dans l'eau froide; il faut avoir soin de plonger jusqu'au fond des flacons les tubes à dégagement d'ammoniac, car la solution ammoniacale est plus légère que l'eau. Avec 1500 grammes de solution du commerce, on obtient facilement un litre de solution ammoniacale pure, dont la densité est voisine de 0,925; c'est l'ammoniaque liquide officinale; elle renferme, en poids, un cinquième de gaz.

L'ammoniaque est très employée en médecine. A l'intérieur, elle est usitée comme stimulant antispasmodique et diaphorétique. A l'extérieur, elle est caustique et vésicante. Elle est employée pour cautériser les plaies envenimées produites par les piqûres ou morsures des araignées, des mouches, des vipères et des serpents.

A la dose de 15 à 20 gouttes dans un verre d'eau, elle

sert à combattre l'ivresse. On a recommandé, pour combattre l'atrophie des poils, des lotions avec un mélange de 100 grammes d'alcool, 25 grammes d'essence de térébenthine et 5 grammes d'ammoniaque.

L'ammoniaque entre dans un grand nombre de préparations pharmaceutiques.

L'*Alcoolé d'ammoniaque* est l'ammoniaque ordinaire diluée de deux fois son poids d'alcool à 90 p. 100.

L'*Esprit ammoniacal anisé* est composé de 96 grammes d'alcool à 90 p. 100, 24 grammes d'ammoniaque et 3 grammes d'essence d'anis.

L'*Essence de Ward*, ou embrocation ammoniacale contre la migraine, renferme : 300 grammes d'alcool à 90 p. 100, 150 grammes d'ammoniaque, 60 grammes de camphre, 10 gouttes d'essence de lavande.

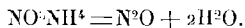
L'*Eau sédative* contient : 60 grammes d'ammoniaque liquide, 10 grammes d'alcool camphré, 60 grammes de sel marin, et 1 000 grammes d'eau distillée.

Le *Liniment ammoniacal* est formé de 10 grammes d'ammoniaque et de 90 grammes d'huile d'amandes.

Le *Liquide vésicant* est composé de 100 grammes d'ammoniaque et de 200 grammes d'huile camphrée.

L'*Eau de Luce*, employée contre les morsures de vipère, renferme : 70 grammes d'ammoniaque liquide, 50 grammes d'alcool à 36 p. 100, 10 grammes d'huile de succin, 5 centigrammes de baume de la Mecque et 5 centigrammes de savon.

Protoxyde d'azote, N²O, Gaz hilarant. — Le protoxyde d'azote se prépare en décomposant l'azotate d'ammonium par la chaleur



Le nitrate d'ammonium est chauffé vers 210-260° dans une cornue munie d'un tube de dégagement; il faut avoir soin de ne pas dépasser 260°, car vers 300° la réaction devient explosive. Le gaz dégagé n'est pas pur, il est mélangé d'azote et des autres oxydes de l'azote. Pour le purifier, on le fait passer dans des flacons laveurs renfermant de la soude, qui absorbe les acides nitreux et nitrique, puis une solution de sulfate ferreux qui retient le bioxyde d'azote. On recueille le gaz dans un gazomètre sur une cuve à eau, et on le maintient quelque temps au contact de l'eau qui retient les impuretés. Ensuite, on le liquéfie et on l'enferme dans des ampoules ou dans de petits cylindres en acier munis de robinets à vis.

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée, $D = 1,527$. Il se liquéfie à 0° sous la pression de 40 atmosphères; il bout à -87° sous la pression atmosphérique. Son inhalation provoque le rire.

C'est un anesthésique local et instantané, employé pour les opérations sur la face, et dans l'art dentaire. Il ne doit être employé que lorsqu'il est tout à fait pur. Mélangé à 16 p. 100 d'oxygène, il est tout à fait inoffensif (Paul Bert¹). *L'Eau gazeuse oxyazotique* est une eau sursaturée de protoxyde d'azote.

Iodure de soufre.— Soubeyran¹ prépare l'iodure de soufre en chauffant quatre parties d'iode avec une partie de soufre dans un matras. On chauffe doucement au début de l'opération, puis, quand la masse est fondue, on incline le matras de façon à dissoudre l'iode qui s'est sublimé. Par refroidissement le produit cristallise dans toute la masse.

Il est difficile d'attribuer à ce produit une composition définie, car il se dissocie en ses éléments sous l'influence des dissolvants les plus variés, et d'autre part, l'iode et le soufre ou l'iodure de soufre se dissolvent en toutes proportions et cristallisent en octaèdres orthorhombiques. De plus, l'iode peut être éliminé par l'action de l'hyposulfite de soude. Prunier³ admet l'existence d'un composé défini de formule SI .

Le produit se présente en aiguilles, en lamelles ou en octaèdres orthorhombiques dont la couleur est violacée ou gris foncé suivant la proportion d'iode. Il possède une odeur iodée d'autant plus vive que la proportion d'iode est plus forte. Il s'altère au contact de l'air. Il doit être bien desséché et conservé dans des flacons bouchés avec soin.

C'est un antiseptique peu employé.

Iodure d'arsenic, AsI^3 . — On le prépare en faisant réagir l'arsenic en poudre sur l'iode dissous dans le sulfure de carbone. Par évaporation de ce dernier, il se dépose des lamelles brillantes d'iodure d'arsenic.

C'est un corps d'un rouge orangé qui fond à 146° . Il est dissous par l'eau, qui le décompose en donnant de l'acide iodhydrique et une combinaison d'anhydride arsénieux et d'iodure d'arsenic.

Il a été recommandé pour le traitement de la scrofuleuse, en solution aqueuse à 1 p. 100, dont on fait prendre 10 à 40 gouttes, 2 fois par jour pendant les repas. Il paraît bien toléré par les malades.

Sulfure jaune d'arsenic, As^2S^3 , *Orpiment*. — Ce composé existe dans la nature en beaux cristaux orthorhombiques jaune clair.

Le produit employé en médecine se prépare en traitant par l'hydrogène sulfuré une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, préparée avec : acide arsénieux 100 parties, eau distillée 900 parties, acide chlorhydrique officinal 300 parties. Il se forme un précipité jaune serin qui est filtré sur toile, lavé et séché ; sa couleur devient plus foncée pendant la dessiccation.

C'est une poudre jaune d'or, soluble dans les alcalis. Il est employé chez l'homme comme caustique et épilatoire. En médecine vétérinaire, il se montre excellent pour faire disparaître les verrues des chevaux. Il détruit les végétations morbides, sans exercer aucune action marquée sur le tissu sain ambiant.

Phosphure de zinc, P^2Zn^3 . — On le prépare en projetant du phosphore dans du zinc en ébullition au milieu d'une atmosphère de gaz carbonique.

Dans une cornue de porcelaine tubulée, on introduit du zinc de façon à remplir environ la moitié de la cornue. La tubulure est incomplètement bouchée par un couvercle de creuset. On fait arriver par le col de la cornue un courant de gaz carbonique qui sort par la tubulure. On chauffe la panse de la cornue, et quand le zinc est en ébullition et l'appareil rempli de gaz carbonique, on laisse tomber par la tubulure des fragments de phosphore dans le zinc bouillant. On fait en sorte qu'il reste vers la fin de l'opération un peu de zinc libre, et par un coup de feu final on rassemble ce zinc à la partie inférieure en un culot qui se sépare du phosphore moins fusible. On laisse refroidir et, par pulvérisation, on isole le phosphure friable du culot de zinc.

Le phosphure de zinc cristallise en aiguilles prisma

tiques très friables. Il est décomposé par les acides avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Calciné à l'air il se transforme en phosphate de zinc.

Ses propriétés thérapeutiques sont sensiblement les mêmes que celles du phosphore. Il s'emploie sous la forme de poudre ou de pilules à la dose de 1 gramme à 1 gr. 5.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTAUX ET SELS MÉTALLIQUES

CHAPITRE V

COMPOSÉS DU SODIUM

De tous les éléments métalliques, le sodium est un de ceux dont les composés sont le plus fréquemment introduits dans l'organisme.

C'est en effet celui qui, à l'état de combinaison, présente la toxicité la plus faible par rapport aux combinaisons analogues des autres métaux, et c'est là un gros avantage lorsqu'il est nécessaire de solubiliser par l'un de ses sels un radical acide dont on veut utiliser l'action physiologique. Les sels de sodium présentent en outre l'avantage d'être presque tous solubles dans l'eau; et, ils sont d'une préparation facile. Aussi le nombre des composés du sodium utilisés en thérapeutique est-il considérable. Nous décrirons les principaux.

SELS MINÉRAUX

Fluorure de sodium, NaF. — Le fluorure de sodium peut se préparer simplement en neutralisant exactement l'acide fluorhydrique pur du commerce par le carbonate de soude.

C'est un sel blanc, de saveur salée, inodore. Il présente des propriétés antiseptiques remarquables, dans certains cas supérieures à celles du sublimé, il est beaucoup moins toxique. On l'emploie en solution au centième et aux deux centièmes.

Le *Fluorol* est du fluorure de sodium plus ou moins pur.

Chlorure de sodium, NaCl. — Les origines du chlorure de sodium sont trop connues pour qu'il soit nécessaire de les rappeler ici.

Le sel marin commercial est purifié par cristallisation, après avoir précipité les sels de chaux et de magnésie dans sa dissolution par le carbonate de soude. La solution est agitée pendant le refroidissement de façon à obtenir un produit plus pur et plus fin.

L'importance physiologique du chlorure de sodium a été reconnue depuis fort longtemps; c'est un tonique, il sert à la production des globules du sang. Il est employé dans une foule de circonstances; Stahl en faisait une sorte de panacée universelle. Il sert à préparer des bains, des lotions, des sérums et fait partie de nombreux médicaments (eau sédative...); il est souvent employé pour la conservation des aliments.

Bromure de sodium, NaBr. — Le bromure de sodium se prépare d'une manière absolument analogue au bromure de potassium, à partir du brome et de la soude, ou bien par double décomposition entre le bromure ferreux et le carbonate de soude.

Il forme des cristaux cubiques, incolores, anhydres ou hydratés suivant la température de cristallisation. Il est soluble dans son poids d'eau; il se dissout aussi

dans l'alcool. Il ne doit pas renfermer de bromate dont la présence se reconnaît à la mise en liberté de brome par addition d'acide acétique à la solution aqueuse.

Il remplace parfois le bromure de potassium. C'est un sédatif puissant, employé dans les cas d'hystérie, d'épilepsie, contre les douleurs de tête, etc.

Iodure de sodium, NaI. — L'iodure de sodium se prépare d'une manière analogue à l'iodure de potassium, avec l'iode et la soude, ou en traitant l'iodure ferreux par le carbonate de soude.

A la température ordinaire, il cristallise en prismes clinorhombiques qui conservent $2\text{H}^2\text{O}$; au-dessus de 40° , il cristallise anhydre et il est cubique.

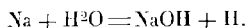
L'iodure hydraté constitue l'iodure cristallisé du commerce. Mais ce dernier est souvent desséché, car il se conserve beaucoup mieux lorsqu'il est anhydre; il forme alors une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il ne doit pas renfermer d'iodate dont la présence se reconnaît à la mise en liberté d'iode par addition d'acide acétique à la solution aqueuse.

L'iodure de sodium peut remplacer l'iodure de potassium dans presque tous les cas; il a l'avantage d'être moins toxique, mais il se conserve moins bien; cependant l'iodure bien sec se conserve suffisamment. On l'administre surtout en sirops dans les cas de syphilis, de pneumonie, de bronchite chronique, d'asthme, etc.

Cyanure de sodium, NaCy + 1 ou $2\text{H}^2\text{O}$. — Le cyanure de sodium se prépare d'une manière analogue au cyanure de potassium, qu'il remplace parfois dans ses applications médicales.

Oxydes de sodium. — La *Soude* fondue, NaOH, remplace parfois la potasse comme caustique.

Le procédé le plus simple pour l'obtenir pure consiste à traiter le sodium par l'eau :



Il faut éviter de projeter le sodium dans l'eau, à l'air libre, sous peine de voir se produire des explosions violentes. Rosenfeld¹ opère à l'abri de l'air, dans un courant de vapeur d'eau, la réaction s'effectue de manière tranquille. Elle peut être effectuée dans un vase en fer forgé portant deux tubulures; on y place une quantité déterminée de sodium, on envoie de la vapeur d'eau par l'une des tubulures, tandis que l'hydrogène se dégage par l'autre. Enfin, on fond la soude formée et on la coule dans des lingotières. Elle se présente alors en masses blanches, fibreuses, très caustiques.

Le produit ainsi obtenu est plus pur que celui qui provient de la purification de la soude ordinaire par dissolution dans l'alcool.

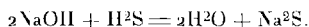
Le *Bioxyde de sodium*, Na²O², par suite de la propriété qu'il possède de donner, au contact de l'eau, de l'eau oxygénée et un alcali puissant, la soude, a été l'objet de quelques applications pharmaceutiques.

On le prépare en traitant par un courant d'oxygène ou d'air sec le sodium chauffé vers 500° dans un tube de fer.

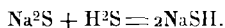
C'est un corps blanc, employé par les dentistes américains pour blanchir les dents et désinfecter les tissus cariés. Il sert aussi à la préparation du *Savon Unna*, (mélange de 3 parties de paraffine, et de 7 parties de savon médicinal additionnées de 2,5 à 10 p. 100 de bioxyde de sodium).

A. Desgrez et Balthazard¹ ont attiré l'attention sur un autre mode d'emploi important du peroxyde de sodium. Ce produit peut servir à purifier complètement l'atmosphère viciée par une trop grande quantité d'acide carbonique, en dégagant de l'oxygène en présence de l'eau froide, tandis que la soude caustique qui se forme en même temps absorbe l'excès d'acide carbonique mêlé à l'air.

Sulfures de sodium. — *Monosulfure*, Na²S. — Le monosulfure de sodium peut se préparer en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la lessive de soude,



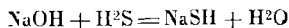
Mais il est délicat d'atteindre exactement le degré de saturation qui correspond à la formation du sulfure neutre Na²S, car un excès d'hydrogène sulfuré le transforme en sulfhydrate NaSH.



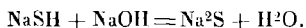
Il est préférable, pour obtenir un produit bien défini, avec un bon rendement, d'opérer conformément aux indications de Damoiseau¹ :

On prend 10 volumes de soude concentrée (D = 1,45) qu'on étend d'eau (2 vol.) jusqu'à la densité 1,200 environ. On sature cette solution par l'hydrogène sulfuré.

Toute la soude est transformée en sulfhydrate de sulfure, et en outre il entre en dissolution un petit excès d'hydrogène sulfuré,



On ajoute alors 11 volumes de la même lessive de soude ($D = 1,45$), et non pas 10 volumes, afin de tenir compte de l'hydrogène sulfuré dissous. Le sulfhydrate est transformé en sulfure neutre qui cristallise.



Afin d'éviter que les cristaux soient légèrement alcalins (au cas où la soude serait en excès), on peut faire passer un peu d'hydrogène sulfuré dans l'eau-mère avant d'égoutter les cristaux.

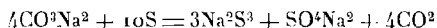
Le monosulfure de sodium cristallise en prismes rhomboïdaux droits, Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$. Au contact de l'air il se transforme peu à peu en hyposulfite et carbonate.

Il paraît préférable aux autres sulfures employés en thérapeutique. Il sert à la préparation des eaux sulfureuses artificielles, des bains de Barèges artificiels; contre les maladies de la peau, comme épilatoire. A l'intérieur, on l'administre sous la forme de solutions, sirops, etc.

Polysulfures de sodium. — Par fusion du soufre avec le carbonate de soude, dans les proportions de 100 parties de soufre pour 140 parties de carbonate de soude sec, on prépare un produit dont la composition se rapproche de celle du *Trisulfure de sodium*, Na_2S_3 .

On fait un mélange intime des deux substances pulvérisées, et on introduit le tout dans une marmite en fonte munie d'un couvercle qui ne ferme pas hermétiquement afin de permettre le dégagement des gaz. On chauffe ce mélange, puis on amène à la température de fusion que l'on maintient tant qu'il se produit un dégagement gazeux. Quand la masse est en fusion tranquille, on la coule dans des bacs en tôle, plats, et refroidis extérieurement par un courant d'eau froide, de façon à

solidifier rapidement le produit, qui est très hygrométrique; dès qu'il est suffisamment refroidi, on le concasse en fragments que l'on renferme dans des pots en grès ou dans des vases bien bouchés. On obtient ainsi un mélange qui renferme surtout du trisulfure et du sulfate de sodium :

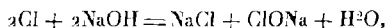


avec un léger excès de carbonate de soude; il peut aussi s'y trouver un peu de pentasulfure Na^2S^5 .

Cette opération est assez difficile à réaliser à cause de la température de fusion relativement élevée du carbonate de soude, et le soufre s'enflamme fréquemment; aussi, beaucoup d'industries préparent un mélange de sulfures de potassium et de sodium (*Foie de soufre*), par fusion du soufre avec un mélange de carbonates de soude et de sodium, qui présente l'avantage d'être plus fusible. La réaction est alors plus facile à réaliser. Il suffit de fondre le mélange et d'y projeter peu à peu la proportion indiquée de soufre en canons.

Ce mélange sert à la préparation du Barèges artificiel. Il remplace fréquemment les sulfures de sodium ou de potassium correspondants dans leurs applications.

Hypochlorite de soude, ClONa . — Bien que l'industrie pharmaceutique emploie d'assez grandes quantités d'hypochlorite de soude, elle le prépare assez rarement. Nous nous bornerons donc à rappeler que celui-ci s'obtient, soit en faisant passer un courant de chlore dans la lessive de soude, à froid :



soit en électrolysant une solution aqueuse de chlorure de sodium; mais ce dernier procédé ne permet pas d'obtenir des liqueurs aussi riches en hypochlorite que le premier, et il est seulement utilisé dans le cas où l'hypochlorite est immédiatement employé pour le blanchiment, la préparation du chloroforme, de l'iodoforme, etc...

L'hypochlorite de soude doit se conserver dans des vases bien bouchés et dans des lieux frais. C'est le principe actif de l'*Eau de javel* (qui, à l'origine, était constituée par l'hypochlorite de potassium, moins stable et plus cher). Il sert couramment comme antiseptique et désinfectant. Il sert à la fabrication de l'iodoforme et du chloroforme.

Iodate de sodium, IO^3Na . — Ce composé, qui accompagne le nitrate du Chili, se prépare en faisant réagir l'iode sur la lessive de soude,



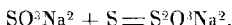
L'iodate de sodium beaucoup moins soluble que l'iodure se dépose, on le décante, on le lave à l'eau froide et on le purifie par cristallisation dans l'eau. Les liqueurs mères et les eaux de lavage sont rassemblées, évaporées et calcinées pour servir à la préparation de l'iodure.

On pourrait aussi le préparer en oxydant par l'électrolyse une solution alcaline d'iodure de sodium.

L'iodate de sodium forme des cristaux blancs, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il est toxique et doit être soigneusement éliminé de l'iodure de sodium destiné aux usages médicaux. Toutefois, son action énergique le fait parfois utiliser en thérapeutique

dans les cas d'affections névralgiques, de rhumatismes musculaires chroniques, d'asthme bronchique, dans le tétanos chez les chevaux, dans les inflammations aiguës de la mamelle chez les vaches. Il réagit énergiquement sur les divers tissus ou milieux de l'économie avec mise en liberté d'iode, ce qui lui donne une puissance bactéricide remarquable; aussi devient-il assez fréquemment employé comme désinfectant et désodorisant dans le traitement des plaies à odeur fétide.

Hyposulfite de soude, $S^2O^3Na^2$. — L'hyposulfite de Soude se prépare en soumettant à l'ébullition, dans de grandes bassines en fonte, une solution aqueuse de 100 parties de sulfite de soude bien neutre additionnée de 26 à 28 parties de soufre en fleur,



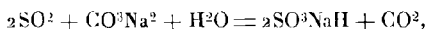
On maintient une douce ébullition jusqu'à ce que le soufre cesse de se dissoudre (2 à 3 heures), on filtre et on concentre à une densité de 1,38 pour faire cristalliser.

L'hyposulfite de soude forme de gros prismes rhomboïdaux droits, de saveur salée et amère. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

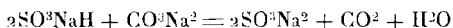
C'est un antiseptique et un désodorisant, employé contre la fermentation putride. Il n'est pas irritant, ce qui le rend utilisable dans la pratique ophthalmologique. À l'intérieur, et à la dose quotidienne de 15 grammes, il devient purgatif.

Sulfites de sodium. — 1° *Sulfite neutre, SO^3Na^2 .* — Dans une solution aqueuse de carbonate de soude, on

fait passer, jusqu'à refus et à froid, un courant de gaz sulfureux; il se forme du bisulfite de soude,



On ajoute ensuite à la liqueur une quantité de carbonate de soude égale à celle primitivement employée,



et on fait bouillir pour décomposer tout le bisulfite qui pourrait se trouver en excès; on évapore rapidement, puis on fait cristalliser.

Le sulfite neutre de sodium forme des prismes clinorhombiques, cristallisés avec $7\text{H}^2\text{O}$. Il se conserve mieux à l'état solide qu'en solution.

On utilise parfois ses propriétés antiseptiques; on l'administre à l'intérieur sous la forme de sirop, potion, gargarisme, à l'extérieur sous la forme de pommades, glycéris, collutoires, etc.

2° *Sulfite acide*, SO^3NaH . — Le carbonate de soude grossièrement pulvérisé est immergé dans une quantité d'eau juste suffisante pour le recouvrir, et saturé à froid, par un courant de gaz sulfureux qui déplace le gaz carbonique. La réaction se passe en deux phases: dans la première, le carbonate de soude étant en excès, il se forme du sulfite neutre et du bicarbonate de soude; dans la seconde, l'excès de gaz sulfureux transforme toute la soude en bisulfite, et c'est seulement pendant cette dernière phase que l'on voit se dégager le gaz carbonique.

On obtient ainsi une solution concentrée de bisulfite de soude qui est conservée dans des flacons bien bouchés. On ne la fait cristalliser que s'il est nécessaire

d'employer le bisulfite à l'état solide, car il se conserve mieux en solution contrairement au sulfite neutre; au contact de l'air, il se transforme peu à peu en sulfate.

C'est un antiseptique et un désinfectant souvent employé, en particulier dans la préparation des éponges aseptiques usitées en chirurgie. Ses propriétés antiseptiques sont plus marquées que celles du sulfite neutre, mais il se prête moins bien à l'usage interne.

3° *Métasulfite*, $S^2O^3Na^2$. — Les deux sulfites précédents sont maintenant très souvent remplacés par le métasulfite dont les propriétés antiseptiques sont très voisines de celles du bisulfite, et qui présente l'avantage d'être beaucoup plus stable à l'état solide.

On le prépare en saturant une solution concentrée de carbonate de soude par le gaz sulfuroux, à une température voisine de l'ébullition.

L'opération peut se faire dans des cuves en bois munies de serpentins de plomb, qui permettent d'échauffer la solution par un courant de vapeur.

Quand la saturation est terminée, il suffit de laisser refroidir pour voir apparaître au bout de quelques jours de gros cristaux de métasulfite. La cristallisation est d'autant plus lente à se produire que la saturation a été faite à une température moins élevée; le métasulfite provient en effet d'une transformation du bisulfite, qui peut être envisagée comme l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules de bisulfite, et qui est d'autant plus longue à se produire que la température est plus basse. Les eaux mères sont évaporées et fournissent une nouvelle quantité de métasulfite.

Le métasulfite forme de gros prismes transparents,

qui peuvent se conserver très longtemps sans altération. Aussi, leur usage se répand-il de plus en plus.

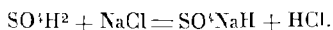
Sulfates de sodium. — 1° *Sulfate neutre*, $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$, *Sel de Glauber*. — L'industrie prépare le sulfate de soude par l'attaque du sel marin au moyen de l'acide sulfurique. On trouvera la description complète de cette fabrication dans l'*Industrie de la soude*. L'industrie pharmaceutique se borne à purifier le sel commercial par cristallisation. On le dissout dans son poids d'eau bouillante, on filtre sur toile et on laisse cristalliser par refroidissement. Les cristaux sont égouttés, séchés sur du papier et enfermés dans des flacons bien bouchés pour éviter qu'ils s'effleurissent.

Dans une usine de produits pharmaceutiques, le sulfate de soude est souvent un produit accessoire d'autres fabrications, notamment de la préparation de la magnésie par précipitation du sulfate de magnésium au moyen du carbonate de soude.

Le sulfate de soude ordinaire cristallise avec $10\text{H}^2\text{O}$ en prismes transparents, clinorhombiques. Il s'effleurit à l'air. Sa saveur est amère. Il est très soluble dans l'eau, avec un maximum de solubilité vers 33-34°.

On utilise ses propriétés laxatives, diurétiques, apéritives. Mélangé au chlorure de potassium, il constitue le *Sel de Guindre*. Il entre dans la préparation de certains collyres.

Bisulfate de sodium, SO^4NaH . — On le prépare en attaquant une molécule de sel marin pur, par une molécule d'acide sulfurique pur :



Le bisulfate est fondu et coulé en plaques; celles-ci ont une apparence fibreuse, elles sont très solubles dans l'eau.

Le bisulfate de sodium est considéré par Parker et Rideal¹ comme l'agent le plus propre à rendre inoffensives et potables, pour les troupes en campagne, les eaux infectées par des bacilles de typhus. On le met la sous forme de pastilles renfermant chacune 0 gr. 3 de bisulfate.

3° *Persulfate de sodium*, $S^2O^8Na^2$. — Le persulfate de sodium se prépare d'une manière analogue au persulfate de potassium (voyez celui-ci) par l'électrolyse d'une solution de bisulfate de soude.

Lumière¹ prépare le persulfate de sodium par double décomposition entre le persulfate de baryum et le sulfate neutre de sodium; on filtre le sulfate de baryte et on laisse cristalliser le persulfate de soude par évaporation spontanée des liqueurs. Le persulfate de baryum peut se préparer en traitant par la baryte une solution aqueuse de persulfate d'ammoniaque du commerce.

Le persulfate de soude est une poudre cristalline blanche, inodore, facilement soluble dans l'eau. Les solutions ne se décomposent pas à la température ordinaire, par l'action de la chaleur il s'en dégage de l'oxygène.

Il présente des propriétés antiseptiques remarquables qui le font employer pour les pansements humides; et parfois en injections hypodermiques contre certaines maladies infectieuses; c'est ainsi que Gelibert¹ a observé la guérison complète de deux cas graves de tétanos par injection de 10 c.c. de solutions à 5 p. 100, puis à 2,5 p. 100, alors que le chloral et le sérum antitéta-

nique avaient échoué. A l'intérieur, il peut être employé à faible dose (0 gr. 2) comme désinfectant intestinal; à haute dose il devient toxique.

La *Persodine* Lumière est formée de persulfate de soude additionné d'un excipient, dans la proportion de 0 gr. 2 de persulfate pour 15 grammes d'excipient.

Azotite de sodium, NO^2Na . — Dans une marmite en fonte, on fond 85 parties d'azotate de sodium avec 200 parties de plomb,



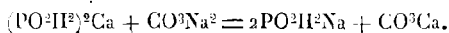
On reprend par l'eau et on fait cristalliser; ou, on évapore à sec, on fond le produit et on le coule en bâtonnets dans des lingotières.

L'azotite de soude du commerce se présente en petits cylindres blancs, facilement solubles dans l'eau.

On a proposé de l'employer en injections sous-cutanées dans les cas de syphilis et dans le traitement du tabes dorsalis.

L'*Azotate de sodium*, NO^3Na , qui se trouve au Chili et au Pérou, n'a pas reçu d'applications médicales. Il remplace parfois le sel marin dans la salaison de la viande de conserve.

Hypophosphite de sodium, $\text{PO}^2\text{H}^2\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par double décomposition entre une solution d'hypophosphite de calcium et une solution de carbonate de soude,



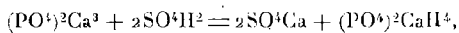
On filtre le carbonate de chaux et on concentre la

solution en évitant avec soin d'atteindre 50°. L'hypophosphite de sodium se dépose en tables nacrées déliquescentes.

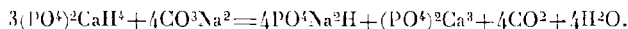
On utilise ses propriétés toniques dans les cas de phthisie, de scrofule. On l'administre en potions, sirops, souvent associé à d'autres hypophosphites.

Phosphate de sodium.— Le phosphate de soude ordinaire est un *Phosphate disodique*, $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H} + 12\text{H}^2\text{O}$.

On le prépare au moyen du phosphate tricalcique des os. Ceux-ci sont traités dans des bacs en bois doublés de plomb, par l'acide sulfurique à 55°B°, de façon à transformer le phosphate tricalcique ou phosphate monocalcique,



qui est le seul phosphate de calcium soluble dans l'eau. On sépare le sulfate de chaux, et on lave ce dernier; les eaux de lavage servent à diluer l'acide sulfurique d'une attaque ultérieure. La solution de phosphate monocalcique est additionnée de carbonate de soude jusqu'à réaction neutre à la phtaléine; le carbonate de soude transforme le sel de calcium en sel de sodium, sature partiellement l'acide phosphorique et produit un précipité de phosphate tricalcique.



On filtre et on fait cristalliser plusieurs fois afin d'éliminer complètement le sulfate de soude provenant de la transformation du sulfate de chaux resté dissous et de la neutralisation d'un léger excès d'acide sulfurique.

On peut obtenir immédiatement du phosphate diso-

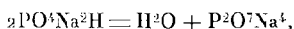
dique chimiquement pur, en neutralisant exactement par le carbonate de soude, en présence de phtaléine, une solution bouillante d'acide phosphorique médicinal.

Le phosphate de soude cristallise en prismes clinorhombiques efflorescents qui perdent peu à peu $5\text{H}^2\text{O}$ pour donner un hydrate à $7\text{H}^2\text{O}$.

Il est employé comme laxatif léger.

Il paraît jouer un rôle important en physiologie, relativement au maintien de la réaction alcaline du sang. Il ne faut pas oublier que ce sel est incompatible avec les solutions d'alcaloïdes qu'il précipite de leurs sels, ainsi que toutes les bases métalliques autres que les bases alcalines.

La calcination du phosphate de soude fournit le *Pyrophosphate de soude*, $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$,



qui n'a pas d'applications thérapeutiques directes, mais qui sert à la préparation de divers composés ferriques.

Arsénite de sodium: *Métaarsénite*, AsO^3Na . — On le prépare en fondant une molécule de carbonate de soude avec une molécule d'acide arsénieux. Quand le dégagement d'acide carbonique a cessé et que la masse est en fusion tranquille, on la coule sur des plaques de fonte; puis on la concasse ou on la pulvérise.

Le produit commercial se présente en morceaux grisâtres ou en poudre blanc grisâtre, soluble dans l'eau. Il est peu employé en médecine. Il sert comme antiseptique pour la conservation des peaux d'animaux.

Arséniate de sodium, $\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H}$, $7\text{H}^2\text{O}$. — L'ar-

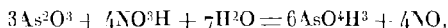
séniate de soude peut se préparer par voie sèche ou par voie humide.

Par voie sèche, on chauffe au rouge, dans un creuset de Hesse, un mélange intime de :

Azotate de soude.	200 parties
Acide arsénieux.	116 —

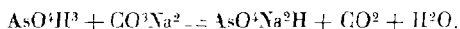
On reprend par l'eau bouillante et on ajoute du carbonate de soude, en maintenant l'ébullition, jusqu'à réaction alcaline à la phtaléine. On laisse refroidir et on fait cristalliser entre 15 et 20°. Si la cristallisation a lieu au-dessous de 15°, il se dépose un hydrate à 12 molécules d'eau; au-dessus de cette température il cristallise l'hydrate à 7H²O qui est le produit officinal. Dans le cas où la cristallisation fournit l'hydrate à 12 H²O, par suite d'un refroidissement accidentel, il suffit de sécher les cristaux vers 20° pour qu'ils perdent une partie de leur eau de cristallisation et laissent l'hydrate à 7H²O. Ce dernier, sous l'influence de la chaleur, peut aussi s'effleurir. Il suffit de le mettre sous une cloche avec de l'air saturé de vapeur d'eau, pour que les cristaux reprennent leur transparence et leur hydratation primitive. Il est important d'avoir un produit de composition bien définie pour éviter les erreurs dans les dosages.

Par voie humide, on oxyde d'abord l'acide arsénieux du commerce par l'acide nitrique de façon à le transformer en acide arsénique,



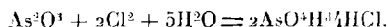
puis on sature la solution d'acide arsénique par le car-

bonate de soude, à l'ébullition, en présence de phthaléine :



Dans une citerne de 1 500 litres environ de capacité, renfermant 400 kilogrammes d'anhydride arsénieux, on fait couler peu à peu 300 kilogrammes d'acide nitrique (D=1,35); la réaction commence immédiatement. La masse s'échauffe, il se dégage beaucoup de vapeurs nitreuses, qu'à l'aide d'un puissant tirage on fait passer dans une cheminée, à travers des serpentins épurateurs remplis de coke imprégné d'acide azotique, tant pour ne point les perdre que pour ne pas les répandre dans les environs. On obtient ainsi une liqueur sirupeuse, qui est chauffée jusqu'à 130—140°, pour terminer l'oxydation et pour chasser les dernières traces d'acide nitrique.

Girardin¹ a proposé de réaliser l'oxydation de l'acide arsénieux par le chlore,



Il traite une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique concentré par un courant de chlore, puis il distille l'acide chlorhydrique jusqu'à cristallisation du résidu.

La neutralisation de l'acide arsénique obtenu par l'une ou l'autre méthode, et la cristallisation de l'arséniat disodique se font en observant les précautions précédemment indiquées.

L'arséniat de soude forme des prismes monocliniques, incolores, solubles dans l'eau. Cent parties de sel renferment 36,85 parties d'acide arsénique. C'est un tonique,

un antiseptique et un antipériodique employé contre l'anémie, la chlorose, les troubles nerveux à la dose de 0,001 — 0,003 — 0,006 grammes, deux ou trois fois par jour. Il sert parfois dans le traitement des rhumatismes sous la forme de bains arsenicaux (2 à 6 grammes par bains).

Il est la base de la *Liqueur de Pearson* et du *Papier arsenical* servant à la préparation des cigarettes arsenicales du Codex.

Carbonates de sodium. — 1° *Carbonate neutre*, $\text{CO}^2\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$. — La fabrication du carbonate neutre de soude se trouvera dans l'*Industrie de la soude*. L'industrie pharmaceutique se borne à purifier le produit commercial par cristallisation ; on fait une première cristallisation troublée de manière à obtenir des cristaux grenus, plus purs et plus faciles à essorer ; si l'on veut avoir de gros cristaux, on fait une seconde cristallisation non troublée. On égoutte les cristaux, et dès qu'ils commencent à s'effleurir, on les enferme dans des flacons bien bouchés.

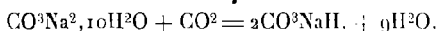
Le carbonate neutre de sodium forme des prismes rhomboïdaux obliques, incolores, efflorescents ; solubles dans 1,6 parties d'eau froide et dans 0,2 parties d'eau bouillante.

En médecine, il est fréquemment usité pour la préparation des bains alcalins servant au lavage des yeux (solution au centième), de la bouche, du nez ; en injections, inhalations, gargarismes.

2° *Bicarbonate de soude*, CO^2NaH . — Le bicarbonate de soude est obtenu en grande quantité par le procédé Solvay (voyez *Industrie de la soude*). Le plus souvent,

on se contente de purifier ce produit par plusieurs lavages à l'eau.

Mais, pour obtenir un produit rigoureusement pur, il est préférable de transformer en bicarbonate, le carbonate neutre pur, par l'action du gaz carbonique.



A Vichy on utilise le gaz carbonique qui se dégage des eaux thermales; on le fait agir sur des cristaux de soude disposés sur des châssis dans une chambre spéciale. L'eau éliminée s'écoule par de petits plans inclinés disposés au-dessous de chaque châssis.

La même opération se fait avec du gaz carbonique provenant de la décomposition du calcaire par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique; on a soin de laver le gaz carbonique avant de l'envoyer sur les cristaux de soude.

Le bicarbonate de soude se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, d'une saveur salée et alcaline, soluble dans 11,3 parties d'eau à 15°. Au-dessus de 60° il laisse dégager du gaz carbonique, pour retourner à l'état de carbonate neutre. Il est inaltérable à l'air sec, mais à l'air humide il perd facilement du gaz carbonique pour passer à l'état de sesquicarbonate.

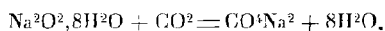
Il ne doit pas renfermer de carbonate neutre; ce qui se reconnaît à ce que le produit ne colore pas le calomel ou ne précipite pas les sels de magnésie.

C'est le sel alcalin le plus fréquemment employé, en poudre, en solution, en pastilles, en bains. Il sert surtout pour combattre l'acidité de l'estomac, à la préparation des eaux gazeuses, et de certaines eaux minérales artificielles. On l'appelle parfois *Sel de Vichy*, mais il ne

faut pas le confondre avec le véritable sel de Vichy qui provient de l'évaporation directe des eaux de Vichy et qui, à côté d'une forte proportion de bicarbonate de soude, renferme d'autres sels alcalins et alcalino terreux.

3° *Percarbonate de sodium*. — On dissout 7,5 parties de carbonate de soude dans 100 parties d'eau oxygénée froide à 3 p. 100 et on précipite après 10 minutes par l'addition de 3 volumes d'alcool. On obtient une poudre cristalline qui est lavée à l'alcool et à l'éther, et séchée sur l'acide sulfurique; elle renferme 10,9 p. 100 d'oxygène actif. La composition de ce percarbonate serait $\text{CO}^4\text{Na}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O}$. Avec un excès d'eau oxygénée, il peut aussi se former, $\text{CO}^4\text{Na}^2 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

On peut encore le préparer en faisant réagir l'acide carbonique anhydre, à l'état liquide ou solide, sur le peroxyde de sodium,



Au contact de l'eau, le percarbonate de sodium se décompose lentement en carbonate et eau oxygénée, qui à son tour dégage de l'oxygène. Aussi ce produit peut-il entrer dans la composition de poudres antiseptiques.

Borate de sodium. — 1° *Borate de soude, Borax, Biborate de soude* $\text{B}^4\text{O}^7\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. — Le borax se rencontre dans les résidus d'évaporation d'anciens lacs salés; il existe dans plusieurs lacs de la Chine. En Asie, il est connu sous le nom de *Tinkal*.

On le fabrique au moyen de l'acide borique, retiré des suffioni ou des borates naturels. Dans une cuve en bois doublée de plomb, on met 1 250 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé et 2 000 kilogrammes

d'eau ; on chauffe au moyen de vapeur qui arrive par un serpentín et on ajoute peu à peu 1000 kilogrammes d'acide borique. On concentre la liqueur à 30° B^e et on abandonne à un refroidissement lent. Il se dépose de gros prismes hexagonaux, incolores, durs, retenant 10 H²O, c'est le *Borax officinal*. Quand la cristallisation est effectuée à une température supérieure à 56° le borax cristallise en octaèdres réguliers, avec 5 molécules d'eau.

Le borax officinal ou borax prismatique est légèrement efflorescent. Il est soluble dans 12 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Il est beaucoup plus soluble dans la glycérine, qui, à froid, dissout sensiblement son poids de borax ; sa réaction, qui était alcaline au tournesol, devient alors acide. Les alcools polyatomiques et les sucres se comportent d'une manière analogue à la glycérine. Cette réaction est utilisée dans la préparation des collutoires boratés, des glycéris au borax ; le borax forme des combinaisons moléculaires douées de propriétés nouvelles.

Il est employé comme diurétique, et alcalin, d'action très douce. Il paraît agir comme antiseptique ; on l'emploie en poudre, en solution, en collyre, en gargarisme, en lavements ou en pommades. Les *Tablettes boratées* contiennent chacune 10 centigrammes de borax.

Le borax peut former avec l'acide borique d'autres composés cristallisés dont l'un a été proposé comme antiseptique sous le nom de *Boricine*, laquelle se dissout dans 16 parties d'eau à la température ordinaire.

Le *Borol* est un borosulfite de sodium (ou de potassium), SO²OBONa, facilement soluble dans 5 p. d'eau, dont la puissance antiseptique serait 3 fois plus forte que celle de l'acide phénique.

2° *Perborate de sodium*, BO^3Na , $4\text{H}^2\text{O}$. — Pour le préparer, on fait réagir en proportions équimoléculaires le peroxyde de sodium sur l'acide borique, en présence d'une proportion équivalente d'acide sulfurique et en refroidissant énergiquement; le perborate peu soluble se dépose.

Il forme des cristaux blancs, qui à 20° se dissolvent dans 40 parties d'eau environ. En solution aqueuse, il se décompose lentement avec formation de borate de sodium et d'eau oxygénée. A l'état sec, il est très stable quand il est bien pur. Le produit préparé par Merck sous le nom de *Natrium perboricum medicinale* se conserve bien; il renferme 10 p. 100 d'oxygène actif.

G. Jaubert², en traitant le bioxyde de sodium par l'acide borique, fabrique sous le nom de *Perborax* un produit de composition, $\text{B}^4\text{O}^8\text{Na}^2$, $10\text{H}^2\text{O}$, qui renferme 5 p. 100 d'oxygène actif. Bruhat et Dubois¹ ont décrit un sel ayant pour formule $\text{BO}^3\text{Na}, \text{H}^2\text{O}$.

Le perborate de sodium est très employé comme antiseptique. Il convient très bien, en poudre ou en solution, pour le traitement des plaies, car sa puissance bactéricide et désinfectante se compose de celle du peroxyde d'hydrogène et de celle de l'acide borique.

Silicate de sodium, SiO^3Na^2 . — On chauffe au rouge blanc jusqu'à fusion tranquille un mélange de :

Sable de Fontainebleau blanc et sec.	60 parties
Carbonate de soude sec.	100 —

On obtient une masse transparente difficilement soluble dans l'eau. On la place dans des autoclaves avec la quantité d'eau distillée nécessaire pour obtenir des solutions marquant environ 40° B^é, et on chauffe vers

150—200°. La dissolution, à haute température et sous pression, se fait sans dissociation du silicate, ce qui n'a pas lieu à la pression ordinaire. L'emploi de l'eau distillée est indispensable si l'on veut éviter une liqueur louche et opalescente, résultant de la présence du silicate de chaux quand on se sert d'eau ordinaire.

La solution saturée de silicate de soude possède une densité de 1,36 environ; elle possède des propriétés antiseptiques au moins égales à celles du borax. La solution diluée à 2 p. 100 a été conseillée contre la diathèse urique et contre la tuberculose. Le silicate de soude ne peut servir pour les appareils silicatés et sa présence dans le silicate de potasse, à la dose de 1/15, est déjà nuisible.

Fluosilicate de sodium, SiF^6Na^2 . — On peut le préparer en saturant une solution d'acide fluosilicique par la soude ou par le carbonate de soude, en présence d'hélianthine. Il est plus simple de traiter le silicate de soude par l'acide fluorhydrique. Le produit peu soluble se dépose en majeure partie; on le filtre et on le sèche à température peu élevée; les eaux mères évaporées abandonnent une nouvelle proportion de fluosilicate de soude.

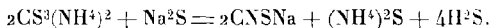
C'est une poudre blanche. On l'emploie parfois comme antiseptique, en solution très diluée.

Sulfocyanure de sodium, CNSNa , *Rhodanate de sodium*. — Pour préparer le sulfocyanure de sodium, on fond dans un creuset en fer 15 parties de carbonate de soude avec 32 parties de soufre, puis 45 parties de ferrocyanure de sodium sec. On chauffe jusqu'à ce que tout le ferrocyanure soit décomposé, ainsi que l'hypo-

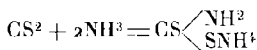
sulfite qui prend naissance en même temps. On reprend par l'eau, on filtre, on neutralise par l'acide sulfurique dilué et on purifie le sulfocyanure par cristallisation, et au besoin en le reprenant par l'alcool à 80°.

On peut encore utiliser l'un des deux procédés suivants :

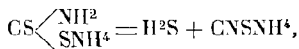
Gélis¹ chauffe en vase clos du sulfure de carbone avec du sulfhydrate d'ammonium, ce qui donne du sulfocarbonate d'ammonium, CS^3Am^2 ; celui-ci, chauffé avec du sulfure de sodium fournit du sulfocyanure.



Gunzburg et Tscherniac¹ traitent le sulfure de carbone par une solution concentrée d'ammoniaque ce qui donne du sulfocarbonate d'ammonium :



La solution de ce dernier, chauffée à 110° en vase clos, fournit du sulfocyanure d'ammonium,



qu'il est facile de transformer en sel de sodium par l'action de la soude.

Le sulfocyanure de sodium forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est un calmant du système nerveux qui peut être très avantageusement employé dans le traitement des névroses et de diverses autres affections nerveuses. Il possède en outre la propriété de diminuer la pression sanguine et de réduire l'élimination de l'acide urique et de l'acide phosphorique.

Permanganate de sodium, MnO^3Na . — Il se prépare d'une manière absolument analogue au permanganate de potassium; mais sa cristallisation est plus difficile, car il est déliquescent.

Le produit commercial forme une poudre noire très soluble dans l'eau. Il ne remplace pas le permanganate de potassium dans ses applications thérapeutiques, car il est difficile de le conserver bien sec; si ce n'est dans le cas où ce médicament est destiné à l'usage interne. Le permanganate de potassium présente en effet une action défavorable sur l'activité cardiaque qui lui fait préférer le permanganate de sodium. Ce dernier serait l'antidote le plus actif dans l'intoxication par la morphine et le phosphore.

Vanadate de sodium (*méta*), VO^3Na . — Le vanadium existe dans un grand nombre de minerais de fer, de plomb, de cuivre, dans la pechblende, etc... Ses principaux minerais sont la vanadine (vanadate de plomb), la vanadinite (chlorovanadate de plomb), l'eusynchite (vanadate de plomb et de zinc).

Le vanadate de plomb est dissous dans l'acide nitrique; la solution est débarrassée du plomb et de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. La solution bleue, filtrée, est soumise à l'ébullition pendant quelques minutes, puis évaporée à une douce chaleur. Le résidu rouge foncé est additionné d'eau, puis d'ammoniaque par petites portions à la température de l'ébullition. On filtre à chaud, par refroidissement il se dépose du vanadate d'ammoniaque qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. Le vanadate d'ammonium calciné dans un creuset ouvert fournit l'anhydride vanadique Va^2O^5 .

L'acide vanadique est dissous dans la lessive de soude, et la liqueur additionnée d'acide acétique jusqu'à ce qu'elle conserve à l'ébullition une couleur orangée. La solution convenablement concentrée abandonne le métavanate de sodium cristallisé en prismes blancs ou jaunâtres, solubles dans l'eau.

Le métavanadate de sodium a été recommandé comme tonique du système nerveux dans toutes les maladies où l'organisme manque d'éléments porteurs d'oxygène (anémie, chlorose, neurasthénie, tuberculose).

Phosphovanadate de soude. — On désigne ainsi une substance obtenue par addition de métavanadate de sodium (150 grammes) à l'acide phosphorique (200 grammes d'acide à 60° B°).

Ses usages sont les mêmes que ceux du vanadate de sodium.

SELS ORGANIQUES

La majeure partie des sels organiques du sodium se préparent en saturant l'acide correspondant par la soude ou par le carbonate de soude.

Formiate de sodium, $H.CO^2Na$. — Le formiate de sodium se produit industriellement par l'action de l'oxyde de carbone humide sur la chaux sodée à la température de 200-250°. Pour l'obtenir tout à fait pur, il est préférable de saturer l'acide formique pur du commerce par le carbonate de soude.

Le formiate de sodium est une poudre blanche, déliquescente, soluble dans l'eau. De même que l'acide formique et d'autres formiates, il agit comme tonique.

Il a été recommandé en injections sous-cutanées pour combattre la tuberculose chirurgicale.

Acétate de sodium, $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{Na} + 3 \text{H}^2\text{O}$. — L'acétate de sodium forme des cristaux rhomboïdaux, de saveur amère et piquante, fusibles à 58° . Il perd son eau de cristallisation sous l'action de la chaleur, puis subit la fusion ignée. Par refroidissement il cristallise en lamelles d'un aspect gras et nacré; c'est la *Terre foliée minérale des anciens*. Il est employé comme diurétique. Il sert à la préparation de l'acide acétique cristallisable.

Valérianate de sodium, $\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2\text{Na}$. — Le valérianate de sodium forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé comme sédatif du système nerveux.

Stéarate de sodium, $\text{C}^{18}\text{H}^{35}\text{O}^2\text{Na}$. — Le stéarate de sodium se forme, mélangé d'oléate et des sels d'autres acides gras, quand on saponifie les graisses par la soude. Ce mélange est traité par l'acide chlorhydrique qui met les acides gras en liberté; l'acide stéarique est séparé de l'acide oléique, liquide, par compression, puis purifié par cristallisation. L'acide stéarique est ensuite neutralisé par la soude; le stéarate de sodium est soumis à la cristallisation en présence d'un léger excès de soude, car il est faiblement dissocié par l'eau.

C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau, dont l'aspect rappelle celui du savon. Il sert pour la fabrication des *Crayons à l'alcool*, qui ont pour composition: stéarate de soude, 6 parties; glycérine, 2,5; alcool, Q. S.

pour parfaire à 100. Ces crayons sont employés contre les affections parasitaires de la peau.

Oléate de sodium, $C^{18}H^{33}O^2Na$, *Eunatrol*. — C'est une poudre blanc jaunâtre, soluble dans l'eau. Il a été proposé pour la dissolution des calculs. La *Cholélysine* est constituée par une solution de 10 à 15 grammes d'eunatrol dans 170 grammes d'eau de menthe poivrée additionnée de 5 grammes de validol et de 10 grammes de teinture de valériane.

Abiétate de sodium, $C^{20}H^{29}O^2Na$. — On l'obtient en saturant par la soude le produit d'extraction de la colophane par l'alcool.

C'est une poudre blanche soluble dans l'eau. Il a été proposé comme antiseptique et diurétique.

Ethylate de sodium, C^2H^5ONa . — L'éthylate de soude se prépare en traitant le sodium par l'alcool absolu,



Il se dépose de sa solution alcoolique en lamelles blanches, décomposées par l'eau en soude et alcool. On l'emploie comme caustique en solution alcoolique à 18 p. 100 (*Liqueur de Ph. Brit*), ou à 33 p. 100. On l'utilise aussi, mélangé à l'huile d'olive (1 partie pour 4 parties d'huile), contre certaines maladies de la peau.

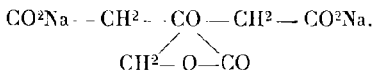
Lactate de sodium, $CH^3-CH(OH)-CO^2Na + Aq$. — On obtient une solution concentrée de lactate de sodium en saturant l'acide lactique par la soude. C'est

un hypnotique léger, d'action incertaine. Mélangé de lactate de magnésium, il peut être employé comme tonique et stomachique.

Citrates de sodium. — Par addition de 1 ou de 3 molécules de soude à 1 molécule d'acide citrique, on peut préparer un *Citrate acide*, $C^6H^7O^7Na + H^2O$, et un *Citrate neutre*, $2C^6H^5O^7Na^3 + 11H^2O$.

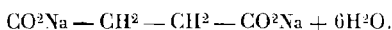
Ces deux sels forment des cristaux blancs solubles dans l'eau. Ils sont employés comme diurétiques et antipyrétiques. Ils seraient capables d'exercer sur les échanges organiques une action beaucoup plus favorable que celle produite par le bicarbonate de soude. On l'utilise souvent, mélangé de borate de soude, sous le nom de *Borocitrate* de sodium, et de benzoate sous le nom de *Citrobenzoate* de sodium. Le borocitrate de sodium et de magnésium est également constitué par un mélange de borates et de citrates de sodium et de magnésium.

La *Citrarine* est un anhydrométhylène citrate de sodium,



On l'obtient en condensant tout d'abord l'acide citrique (1 mol.) avec l'aldéhyde formique (1 mol.), puis en saturant par la soude le produit formé.

Elle forme des cristaux blancs, inodores, fusibles à 206-208°. Elle a été proposée pour le traitement de la goutte.

Succinate de sodium,

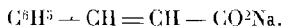
Il a été proposé contre l'ictère catarrhal.

Tartrate de sodium,

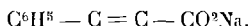
Il cristallise en prismes transparents, solubles dans 4 ou 5 parties d'eau froide. C'est un diurétique et un laxatif léger, de saveur très supportable. Mélangé de borate de sodium, il est employé, comme diurétique et antiseptique, sous le nom de *Borotartrate de sodium*.

Benzoate de sodium, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO}^2\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$. — C'est une poudre blanche, soluble dans 1,8 parties d'eau; il est employé comme antiseptique et antipyrétique. Mélangé de borate de sodium, il a été proposé sous le nom de *Borobenzoate de sodium*, comme antiseptique et diurétique.

Le *Para-fluobenzoate de sodium*, $\text{C}^6\text{H}^4\text{F}.\text{CO}^2\text{Na}$, est une poudre cristalline blanche, employée comme antiseptique.

Cinnamate de sodium,

Il forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau. Sous le nom d'*Hétol*, il est employé en injections intra-veineuses contre la tuberculose. Il provoque une augmentation légère du nombre des lymphocytes et une diminution des leucocytes.

Phénylpropiolate de sodium,

Ses propriétés bactéricides sont supérieures à celles du cinnamate de sodium ; on l'emploie contre la tuberculose du larynx et du poumon.

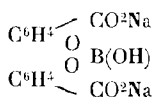
Phénate de sodium, C^6H^5ONa . — La solution du phénol dans la soude est parfois employée comme antiseptique interne, contre la diarrhée, la dysenterie et le typhus. On met à profit la propriété qu'il possède de régénérer facilement le phénol, sous l'influence des acides les plus faibles.

Salicylate de sodium, $C^6H^4.OH.CO^2Na$. — On le prépare en chauffant au bain-marie 1 molécule d'acide salicylique avec une solution de carbonate de soude au 1/10 (1/2 mol.). L'acide salicylique se dissout, on évapore à sec la solution, et on pulvérise le résidu. On peut aussi l'obtenir cristallisé en aiguilles. C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans 0,9 partie d'eau et 6 parties d'alcool.

Il est très employé comme antiseptique et antipyrétique dans les cas de rhumatisme, de névralgie, de scarlatine, etc. Il sert parfois comme dissolvant de la caféine.

La *Diurétine* est un mélange à parties égales de salicylate de soude et de théobromine.

Le salicylate de soude chauffé en solution aqueuse avec une proportion équimoléculaire d'acide borique fournit le *Borosalicylate de sodium* :



C'est une masse blanche opaque, soluble dans 4 parties d'eau froide, dans l'alcool et dans la glycérine. Il ne présente plus les réactions de l'acide borique. Il est employé comme succédané du salicylate de sodium.

Ethysulfate de sodium, $\text{SO}^2 \begin{array}{l} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{ONa} \end{array} + \text{H}^2\text{O}$.

Sulfovinat de sodium. — On mélange des volumes égaux d'alcool absolu et d'acide sulfurique (à 10 p. 100 SO^3), et on chauffe quelques instants à 100°. Il se forme ainsi de l'acide éthysulfurique, $\text{SO}^2 \begin{array}{l} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OH} \end{array}$.

Le produit refroidi est versé dans 30 à 40 parties d'eau, puis saturé par le carbonate de chaux. L'excès d'acide sulfurique est précipité à l'état de sulfate de chaux; le sulfovinat de calcium reste en solution. On sépare le sulfate de chaux au filtre-pressé, puis on le lave avec 10 parties d'eau qui serviront à diluer le mélange acide provenant d'une autre préparation. La solution de sulfovinat de calcium est additionnée de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de carbonate de chaux; on filtre ce dernier et on évapore la solution de sulfovinat de soude au bain-marie jusqu'à cristallisation. Il est préférable de faire cette évaporation dans le vide, pour éviter une décomposition en alcool et sulfate acide de sodium.

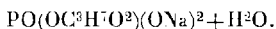
On pourrait encore neutraliser directement par le carbonate de soude, le mélange acide provenant de

l'éthérification. On évapore à sec la solution, qui renferme un mélange de sulfate de soude et de sulfovinatate de soude, et on reprend par l'alcool qui dissout seulement le sulfovinatate de soude. Mais ce procédé est plus onéreux que le précédent.

Le sulfovinatate de soude forme des cristaux tabulaires hexagonaux; il se dissout dans son poids d'eau froide: sa saveur est fraîche et présente un arrière-goût sucré. Chauffé, il se déshydrate vers 86°, puis, vers 120°, il se dédouble en alcool et sulfate acide de sodium; ce dédoublement se produit lentement à la température ordinaire quand on le conserve en liqueur aqueuse, et la décomposition une fois commencée va en s'accéléralant. Il est difficile à conserver sans altération; il faut le garder à l'abri de l'humidité et des variations de température.

Il est employé comme purgatif.

Glycérophosphate de sodium,

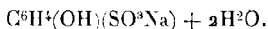


On l'obtient par double décomposition entre le glycérophosphate de chaux et le carbonate de soude. On filtre le carbonate de chaux, et on concentre la solution de glycérophosphate de soude. En abandonnant quelque temps, dans un endroit bien frais, la solution concentrée, on obtient de beaux prismes incolores. Le glycérophosphate de soude est plutôt livré au commerce sous la forme de solutions renfermant 50 et 75 p. 100 de glycérophosphate. Ces solutions laissent déposer le sel cristallisé quand on les conserve dans un endroit frais.

Il est employé comme reconstituant, en sirops et en injections sous-cutanées.

Le *Sanatogène* est un mélange de glycérophosphate de soude et de caséine, employé comme aliment.

Phénolsulfonate de sodium,



On laisse en contact, à froid, pendant plusieurs semaines un mélange équimoléculaire de phénol et d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, il se forme surtout de l'acide ortho-phénolsulfonique, dont les propriétés antiseptiques sont plus marquées que celles des isomères méta et para.

On reprend par l'eau et on sature par le carbonate de chaux qui précipite l'excès d'acide sulfurique. La solution de phénolsulfonate de calcium est précipitée par le carbonate de soude; on sépare le carbonate de chaux et on fait cristalliser le phénolsulfonate de sodium.

Il forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans la glycérine. Il est employé comme antiseptique interne dans les cas de dysenterie, de dyspepsie, de choléra, de typhoïde.

On prépare d'une manière analogue :

Le *Sulfosalicylate de sodium*, $C^6H^3(OH)(CO^2H)SO^3Na$, poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau, employée comme succédané du salicylate de soude;

Le *Sulfanilate de sodium*, $C^6H^4(NH^2)(SO^3Na) + 2H^2O$, lamelles blanches solubles dans l'eau, employé comme médicament préventif contre les symptômes désagréables des catarrhes aigus, et de l'iodisme. L'acide sulfa-

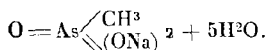
nilique joue un rôle important dans l'industrie des matières colorantes; on trouvera sa préparation détaillée dans l'ouvrage sur l'*Industrie des matières colorantes*.

Le *Thiophènemonosulfonate de sodium*,



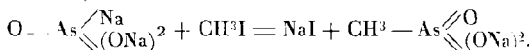
préparé à partir du thiophène et de l'acide sulfurique. C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau. Il renferme 3 p. 100 de soufre. Il est employé comme antiseptique contre les maladies de peau.

Monométhylarsinate de sodium, Arrhénal,



L'arrhénal se prépare de la façon suivante:

On dissout 20 parties d'anhydride arsénieux dans 30 parties de lessive de soude, et on agite la solution avec 14 parties d'iodure de méthyle,



On évapore à sec la solution, et on reprend par l'alcool chaud qui enlève l'iodure de sodium et très peu d'arrhénal. Ce dernier est ensuite purifié par cristallisation dans l'eau.

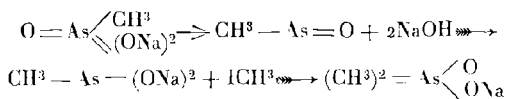
L'arrhénal forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 130-140°. C'est une combinaison de l'arsenic très active, fréquemment employée, comme médicament interne, ou en injections sous-cutanées contre la tuberculose, la bronchite chronique, l'asthme, la syphilis et certaines mala-

dies de la peau, les fièvres pernicieuses et paludéennes. Il ne doit pas renfermer de traces d'arsénite, dont la présence se reconnaît au moyen du nitrate d'argent qui donne un précipité jaune d'arsénite d'argent.

Diméthylarsinate de sodium. Cacodylate de sodium, $(\text{CH}^3)^2 = \text{As} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{ONa} \end{matrix} + 3 \text{H}^2\text{O}.$

On distille un mélange de 2 parties d'acétate de soude et de 1 partie d'anhydride arsénieux, ce qui fournit un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle. Ce mélange mis en contact avec l'eau et l'oxyde jaune de mercure est transformé en acide cacodylique, qu'il suffit de saturer par la soude ou par le carbonate de soude. La solution est soumise à la cristallisation.

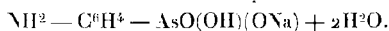
Le cacodylate de soude pourrait aussi se préparer en soumettant l'arsenic à une alcoylation systématique, ainsi que l'a indiqué M. Auger¹. On traite l'arsénite de soude par l'iodure de méthyle, en présence d'un excès d'acide arsénieux. Il se forme tout d'abord du monométhylarsinate de soude, ou arrhénal. L'excès d'acide arsénieux agit comme réducteur sur ce monométhylarsinate pour ramener l'arsenic à l'état trivalent, lequel en liqueur alcaline peut réagir sur une nouvelle molécule d'iodure de méthyle pour donner le cacodylate de soude,



Mais ce procédé est plus coûteux que le précédent.

Le cacodylate de soude forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau. C'est aussi une forme très employée de l'arsenic, contre l'anémie, la chlorose, la tuberculose. Il est beaucoup moins toxique que l'arséniate.

Anilarsinate de sodium, Atoxyle,



On chauffe, à 210°, 10 parties d'aniline avec 14 parties d'acide arsénique (AsO^3H^3). Il se forme des résines et de l'acide anilarsinique. On reprend par l'eau et on fait bouillir après addition de soude pour éliminer l'aniline en excès. On ajoute ensuite de l'acide nitrique dilué, qui précipite l'acide libre sous la forme d'une poudre blanche cristalline, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les carbonates alcalins. On dissout cet acide dans une solution de carbonate de soude en quantité strictement nécessaire, puis on fait cristalliser.

L'atoxyle forme une poudre cristalline incolore soluble dans 5 parties d'eau. Les essais de ce produit comme antisiphilitique paraissent donner des résultats fort encourageants.

CHAPITRE VI

COMPOSÉS DU POTASSIUM

Le nombre des sels de potassium employés en thérapeutique est plus restreint que celui des sels de sodium. Ils possèdent en effet une toxicité plus grande

que les composés du sodium, et ils sont un peu plus coûteux. Aussi, lorsqu'il s'agit seulement de solubiliser un corps par salification, doit-on préférer le sel de sodium, à moins que ce dernier présente des difficultés de préparation, de purification et de conservation plus grandes que le sel de potassium.

Parmi les sels du potassium, un certain nombre ont acquis une grande importance thérapeutique, tant à cause de leur activité, supérieure à l'activité des sels correspondants du sodium, que des avantages résultant d'une préparation et d'une conservation plus faciles.

SELS MINÉRAUX

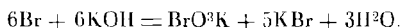
Fluorure de potassium, KF , $2\text{H}_2\text{O}$. — Le fluorure de potassium, qui se prépare comme le fluorure de sodium, n'a guère reçu d'application médicale. On utilise parfois ses propriétés antiseptiques comme moyen de conservation, ainsi que celles du *Fluorhydrate de fluorure*, dans les industries de fermentation, pour empêcher le développement de certains ferments nuisibles.

Le *Chlorure de potassium*, KCl , n'est pas utilisé en thérapeutique. Il constitue la matière première de presque tous les sels de potassium.

Bromure de potassium, KBr . — Le bromure de potassium se prépare en ajoutant le brome à la lessive de potasse.

Si l'on prenait de la potasse diluée, il se formerait des quantités équimoléculaires de bromure et d'hypobromite ; avec la lessive de potasse, la température s'élève suffi-

samment pour que l'hypobromite soit décomposé en bromure et bromate :



Il se forme un dépôt de bromate de potassium peu soluble, tandis que le bromure reste en solution. On évapore le mélange à sec et on calcine de façon à transformer le bromate en bromure ; on reconnaît que la décomposition du bromate est terminée à ce que la solution aqueuse du produit ne met plus de brome en liberté par l'addition d'acide acétique. La masse fondue est reprise par l'eau, l'excès d'alcali est neutralisé par le bromure ferreux, la solution est passée au noir animal et soumise à la cristallisation.

On peut aussi préparer le bromure de potassium par l'intermédiaire du bromure ferreux. Celui-ci s'obtient en solution aqueuse, en traitant un léger excès de fer par le brome en présence de l'eau. Le bromure ferreux est ensuite additionné de carbonate de potassium qui donne du bromure de potassium et un précipité de carbonate de fer ; mais on est obligé de laver ce dernier assez longtemps pour lui enlever tout le bromure de potassium, ce qui rend l'évaporation des solutions plus coûteuse ; aussi préfère-t-on le premier procédé, et prépare-t-on toujours le bromure de potassium au moyen de la lessive de potasse et du brome.

Le brome du commerce renferme presque toujours un peu de chlore ; on peut l'en débarrasser facilement par agitation avec une solution aqueuse d'un bromure alcalin, qui n'a pas besoin d'être pur.

Le bromure de potassium forme des cristaux cubiques, anhydres, incolores, d'une saveur salée et piquante. Il

est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

C'est un sédatif et même un anesthésique très employé; il est administré en solution, sirops, dragées ou pilules; il entre dans la composition de certaines pom-mades. Il peut aussi être utilisé comme contrepoison dans les cas d'empoisonnement par la strychnine ou l'iodoforme.

Iodure de potassium, KI. — L'iodure de potassium se prépare d'une manière analogue au bromure.

Le meilleur procédé consiste à dissoudre l'iode sublimé dans la lessive de potasse, ce qui fournit un mélange d'iodure et d'iodate,



qu'il suffit ensuite de calciner et de faire cristalliser.

L'industrie, pour éviter les frais de purification de l'iode, se sert souvent de l'iode brut du commerce qui renferme environ 90 p. 100 d'iode, lequel est humide et mélangé de sulfates, de chlorures et de matières terreuses. Cet iode est dissous dans la potasse, la solution est évaporée à sec, et le résidu est calciné en présence d'une petite quantité de charbon qui facilite la décomposition de l'iodate. On reconnaît que la calcination est suffisante à ce qu'une petite portion, dissoute dans l'eau et acidulée par l'acide acétique, ne se colore pas en jaune par suite d'une mise en liberté d'iode. La masse calcinée est reprise par l'eau: l'excès d'alcali est neutralisé par l'iodure ferreux; on filtre l'oxyde de fer précipité, on déco-

lore la solution au noir animal et on la fait cristalliser.

Les eaux-mères de la cristallisation dans lesquelles se sont accumulées les impuretés (sulfates, chlorures) servent à la préparation des composés iodés organiques, (iodoforme, aristol).

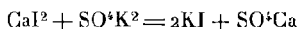
On peut éviter la calcination de l'iodate en transformant la totalité de l'iode en iodure ferreux par le contact de l'iode et du fer en léger excès, en présence de l'eau. On traite ensuite la solution d'iodure ferreux par le carbonate de potassium à l'ébullition,



Mais le précipité de carbonate de fer nécessite un lavage ennuyeux qui fournit des liqueurs diluées. De plus, le produit peut retenir des traces de fer entraîné qui lui donnent une teinte ocreuse; pour l'éviter, Girault¹ a conseillé de remplacer le fer par le zinc, mais on peut alors avoir un produit souillé par le zinc.

Citons aussi les essais intéressants tentés par M. Allary¹, pour utiliser directement les résidus de varech. Dans ces résidus, l'iode se trouve à l'état d'iodure de potassium et de sodium. On ramène le tout à l'état d'iodure de potassium en ajoutant du carbonate de potassium et en faisant passer un courant de gaz carbonique; la soude passe à l'état de bicarbonate peu soluble.

Liebig¹, puis Dorvault¹ ont recommandé la double décomposition entre l'iodure de calcium et le sulfate de potassium,



et séparent les dernières portions de sulfate de chaux au

moyen de l'alcool; mais ce procédé est plutôt un procédé de laboratoire qu'un procédé industriel.

L'iodure de potassium cristallise en cubes ou en trémies incolores, transparents quand il est pur, légèrement blancs et opaques quand ils renferment un peu d'alcali; en présence d'une faible quantité d'alcali, on obtient plus facilement de gros cristaux. La saveur est salée, piquante et désagréable. Il est inaltérable à l'air sec, mais il s'altère à la lumière et à l'humidité et cela d'autant plus rapidement qu'il est plus pur; il se conserve mieux quand il est très légèrement alcalin. Il est très soluble dans l'eau; il se dissout à froid dans 18 parties d'alcool à 90°.

L'iodure de potassium est très employé à l'intérieur et à l'extérieur dans toutes les affections qui dépendent d'une diathèse scrofuleuse ou syphilitique. Il sert aussi à la préparation de toute une série d'iodures doubles, dans lesquels il semble jouer le rôle de dissolvant. La solution d'*Iode caustique* est une solution d'iode dissous à la faveur de l'iodure de potassium; elle renferme :

Eau	2 parties
Iodure de potassium	1 —
Iode	1 —

L'iodure de potassium constitue la base de plusieurs médicaments galéniques inscrits au Codex (*Sirap d'iodure de potassium, Pommade et Glycéré d'iodure de potassium*).

Cyanure de potassium, KCy. — Les divers procédés de fabrication du cyanure de potassium se trouveront dans l'ouvrage : *Composés ammoniacaux et cyanures*.

Le cyanure de potassium pur se présente sous la forme d'un précipité cristallin. Il est délitéscéent et très soluble dans l'eau. C'est un toxique des plus redoutables ; introduit dans l'estomac, il peut encore être combattu par des lavages à l'eau oxygénée diluée.

Il est parfois employé contre l'asthme, la phtisie, les crises de toux, à la dose maximum de 0 gr. 005 et de 0 gr. 02 par jour. La solution aqueuse à 0,2 — 0,8 p. 100 est utilisée dans le traitement des douleurs névralgiques.

Il est utilisé par l'industrie pharmaceutique pour la préparation d'autres cyanures.

Potasse caustique, KOH, Pierre à cautère. — La fabrication de la potasse caustique se trouvera dans l'ouvrage sur l'*Industrie des sels de potasse*.

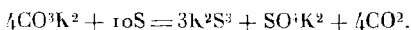
La potasse se présente en masses blanches, grenues ; elle est caustique et onctueuse au toucher par suite de l'attaque de l'épiderme. Elle est délitéscéente. Elle fond au rouge sombre en commençant par se volatiliser.

Elle est employée en médecine comme caustique, sous la forme de pastilles ou de cylindres coulés à la lingotière. Mélangée de chaux vive, elle constitue le *Caustique de Vienne*. Fondue avec un 1/5 de chaux vive, puis coulée dans des tubes de plomb, elle constitue le *Caustique de Filhos*.

Sulfures de potassium. — Parmi les sulfures de potassium, un seul est utilisé en médecine, le *Tri-sulfure* K^2S^3 . Mais le produit commercial est plutôt un mélange de divers sulfures, de sulfate, de sulfite ou d'hyposulfite de potassium, suivant la température à

laquelle est effectuée la préparation; on l'appelle aussi *Foie de soufre*.

Le Codex prescrit de fondre un mélange de 2 parties de carbonate de potasse pur et de 1 partie de soufre sublimé. Si la température de fusion n'est pas trop élevée (250°), il se forme, avec le trisulfure de potassium, de l'hyposulfite. A une température plus élevée et jusque vers le rouge, il se forme surtout du sulfate,



Comme ce trisulfure de potassium se combine facilement au soufre pour former du pentasulfure K^2S^5 , on conçoit qu'il en est toujours mélangé.

Lorsque la réduction du carbonate de potasse est terminée, on coule la masse de même façon que pour le sulfure de sodium.

On remplace parfois le carbonate de potassium par un mélange équivalent de carbonates de potassium et de sodium; on obtient ainsi un mélange de sulfures de potassium et de sodium, surtout utilisé pour les bains de Barèges artificiels.

Le foie de soufre proprement dit, récemment préparé, est d'un brun rouge foncé. Il s'altère rapidement à l'air, en se transformant en hyposulfite et carbonate. Il est très soluble dans l'eau. Il est toxique.

L'usage du trisulfure de potassium à l'intérieur est aujourd'hui à peu près abandonné. Sa solution à 2 p. 100 constitue la *Lotion sulfurée* du Codex. Il sert surtout à la préparation des bains sulfureux et de certaines pommades employées comme parasitocides.

Chlorate de potassium, ClO^3K . — Pour la

fabrication du chlorate de potassium, voyez l'ouvrage : *Chlore, hypochlorites et chlorates*.

Le chlorate de potassium forme des cristaux lamelleux anhydres. Sa saveur est fraîche et acerbe. Il se dissout dans 17 p. d'eau froide et dans 1,7 p. d'eau bouillante. Il fond vers 350°, puis se décompose en oxygène et *Perchlorate* ClO^3K , lequel possède des propriétés anti-pyrétiques, sédatives et diurétiques peu utilisées.

Il est fréquemment employé, à l'intérieur, sous la forme de pastilles, de comprimés, dans les cas de stomatite, bronchite, diphtérie, sous la forme de gargarismes en solution saturée. A l'extérieur, on l'associe parfois à l'opium contre les hémorroïdes. Il exerce une influence bienfaisante sur l'endométrium.

Iodate de potassium, IO^3K . — Ce composé qui peut se préparer d'une manière analogue à l'iodate de sodium forme des cristaux blancs plus solubles dans l'eau que le sel de sodium. Il possède comme ce dernier des propriétés antiseptiques; mais on lui préfère le sel de sodium, plus facile à préparer et moins coûteux.

Sulfites de potassium. — Les sulfites de potassium se préparent de même façon que les sels de sodium correspondants. Le *Métasulfite*, $\text{S}^2\text{O}^5\text{K}^2$, doit être préféré aux deux autres sulfites, car il cristallise beaucoup plus facilement et peut se conserver très longtemps sans altération sensible.

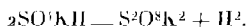
Ce sont des antiseptiques.

Sulfates de potassium. -- 1° *Sulfate neutre*.

SO^3K^2 . — On prépare le sulfate de potassium comme le sulfate de soude.

C'est un purgatif peu employé, car il est toxique dès la dose de 30 grammes, inconvénient que ne présentent pas les sulfates de soude et de magnésie. Il peut servir à garnir les flacons de sels volatils (acide acétique ou sels ammoniacaux) employés dans les cas de syncope.

2° *Persulfate de potassium*, $\text{S}^2\text{O}^8\text{K}^2$. — Le persulfate de potassium se prépare en électrolysant une solution de bisulfate de potassium acidulée par l'acide sulfurique.



L'électrolyse peut se faire avec ou sans diaphragme

Dans le premier cas, le compartiment anodique renferme une solution saturée de bisulfate de potassium, et le compartiment cathodique de l'acide sulfurique de densité 1,45. La cathode est une lame de platine et l'anode un serpentín de même métal traversé par un courant d'eau glacée; la température la plus favorable est de 5 à 7°. On emploie un courant de 100 ampères par dmq. Le persulfate peu soluble (1,8 p. 100 à 0°) se dépose; on le recueille et on le sèche sur des plaques poreuses.

Dans le second cas, c'est-à-dire dans l'électrolyse sans diaphragmes, les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution saturée de bisulfate dans l'acide sulfurique dilué, telle que 1 c.c. de cette solution sature 2 c.c. 5 de potasse normale, cette solution étant traversée par un courant d'une densité de 48 ampères au dmq; à une température de 7°, le rendement atteint 42,7 p. 100.

Le rendement en persulfate est limité par l'action réductrice de l'hydrogène qui se dégage. On a proposé,

pour éviter cet inconvénient, d'additionner les bains d'une faible quantité de substances oxydantes et en particulier de chromate de potassium, mais cette addition ne paraît pas améliorer beaucoup le rendement,

Le persulfate de potassium forme des cristaux blancs, peu solubles dans l'eau. C'est un oxydant très énergique, ses propriétés oxydantes en font un antiseptique puissant. Sous le nom d'*Anthion*, il est employé en photographie pour éliminer les dernières traces d'hyposulfite des plaques et des papiers.

Azotite de potassium, NO^2K . — On le prépare comme le nitrite de sodium. Le produit commercial se trouve sous la forme de petits bâtons.

Il possède la propriété de faire baisser la pression sanguine aussi bien en agissant sur l'activité cardiaque qu'en faisant dilater les vaisseaux sanguins.

Azotate de potassium, NO^3K . — L'azotate de potassium ou *Salpêtre* se produit naturellement dans certaines contrées chaudes comme l'Inde, la Chine, l'Égypte. On le fabrique aujourd'hui par double décomposition entre le nitrate de soude du Pérou et le chlorure de potassium.

De récentes expériences de MM. Müntz et Lainé¹ ont montré qu'il serait possible d'en fabriquer de grosses quantités au moyen de nitrières artificielles.

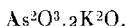
Le salpêtre, qui est dimorphe, forme ordinairement des prismes rhomboïdaux droits, anhydres. Il est très soluble dans l'eau (85 parties dans 100 parties d'eau à 15°).

Il est encore usité de nos jours comme diurétique et

altérant, en fumigations. Il entre dans la *Poudre diurétique*, le *Papier nitré* et le *Carton fumigatoire* inscrits au Codex; dans le *Sel de Guindre*, la *Poudre de Dower*, etc.

Arsénite de potassium. — On peut le préparer par voie sèche ou par voie humide.

Par voie sèche, on fond, dans un creuset couvert, deux molécules de carbonate de potasse avec une molécule d'acide arsénieux; on coule la masse sur des plaques de fonte bien décapées, et on enferme le produit dans des flacons bien bouchés, car il est très hygrométrique et difficile à conserver. On obtient ainsi l'arsénite



Par voie humide, on ajoute peu à peu de l'acide arsénieux à une solution bouillante de carbonate de potassium; mais alors il se forme simultanément un peu d'arsénite acide, $2\text{As}^2\text{O}^3.\text{K}^2\text{O}.\text{H}^2\text{O}$.

L'arsénite de potassium n'est guère employé à l'état solide. La *Liqueur de Fowler* qui renferme 1/100 de son poids d'acide arsénieux contient les deux arsénites précédents en proportion variable; on se contente d'y doser la proportion d'acide arsénieux. L'arsénite de potassium entre aussi dans la composition du *Savon arsenical de Becœur*.

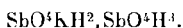
Arséniate de potassium. — L'*Arséniate acide de potassium*, AsO^4KH^2 , seul, a reçu quelques applications médicales.

Il s'obtient en fondant un mélange à parties égales de salpêtre et d'acide arsénieux. On reprend la masse par l'eau bouillante et on fait cristalliser. Il se dépose des

octaèdres à base carrée, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau.

Il remplace rarement l'arséniate de soude dans ses usages.

Antimoniate acide de potassium,



Ce produit, anciennement connu sous le nom d'*Antimoine diaphorétique lavé*, se prépare ainsi :

Dans un creuset chauffé au rouge, on projette par petites portions un mélange intime de 4 parties de salpêtre et de 1 partie d'antimoine purifié (le Codex indique 2 parties de salpêtre pour 1 partie d'antimoine). On maintient la masse au rouge pendant une demi-heure environ. On obtient ainsi une masse pâteuse formée par du méta-antimoniate, de l'acide antimonique, de l'azotite de potassium provenant de la réduction de l'azotate et un excès de ce dernier ; c'est l'antimoine diaphorétique non lavé. On le pulvérise finement et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau ne dissolve plus rien ; il ne faut pas trop prolonger le contact de l'eau, sans quoi le produit insoluble se transforme partiellement en antimoniate de potasse gommeux, $\text{SbO}^3\text{K}, \frac{5}{2} \text{H}^2\text{O}$,

qui se dissout ; cette transformation se fait plus rapidement sous l'influence de l'eau bouillante.

Le résidu amorphe constitue l'antimoine diaphorétique lavé ; c'est un mélange, plutôt qu'une combinaison, d'antimoniate acide et d'acide antimonique. En lavant le produit précédent avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide antimonique, appelé

improprement oxyde blanc d'antimoine, qui sert à la préparation de l'émétique.

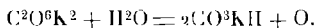
L'antimoniate acide de potassium est un corps amorphe, blanc, sensiblement insoluble dans l'eau. Il est peu employé en nature, en poudre ou en suspension dans un liquide convenable; on l'administre de préférence sous la forme d'émétique.

Carbonates de potassium. — Le *Carbonate neutre de potassium*, CO^3K^2 , dont la fabrication se trouvera dans l'ouvrage sur l'industrie des sels de potassium, est peu usité en médecine. Il entre dans la *Pommade d'Helmerich* et dans les *Gouttes noires* du Codex.

Les applications pharmaceutiques du *Bicarbonate de potassium*, CO^3KH , sont également très restreintes. Il se rencontre dans quelques eaux gazeuses artificielles, et dans la *Potion de Rivière*.

Le *Percarbonate de potassium*, $\text{C}^2\text{O}^6\text{K}^2$, peut se préparer d'une manière analogue au percarbonate de sodium par l'action de l'eau oxygénée sur le carbonate de potassium. Hansen et Constans¹ le préparent en électrolysant une solution saturée de carbonate neutre de potassium maintenue à — 10 ou — 15°; il se forme un précipité cristallin de percarbonate de potassium.

C'est une poudre cristalline blanche, qui, en se dissolvant dans l'eau, dégage lentement de l'oxygène,



Cette propriété en fait un antiseptique, peu employé, car on lui préfère le percarbonate de sodium, qui est moins coûteux.

Silicate de potassium, SiO^3K^2 . — La solution aqueuse de silicate de potassium, ou *Liqueur des cailloux*, employée en chirurgie pour la confection des appareils silicatés, se prépare de même façon que la solution de silicate de soude.

On fond un mélange de sable de Fontainebleau bien sec (63 parties) et de carbonate de potassium pur (33 parties), puis, on reprend la masse par une quantité d'eau chaude telle que la solution marque 30 à 33° B^c, $D = 1,28$.

Cette dissolution se fait en autoclave pour éviter la dissociation du silicate.

Le produit obtenu n'est pas un sel défini, mais un mélange de plusieurs silicates, avec de la silice ou de l'alcali libre.

Les appareils silicatés sont préférables aux appareils dextrinés ou plâtrés, comme solidité et comme légèreté, et aussi pour le nettoyage, qui en est plus facile.

Chromates de potassium. — Les chromates de potassiums qui sont au nombre de deux, le *Chromate neutre*, CrO^4K^2 , et le *Bichromate*, $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, ne sont généralement pas préparés par l'industrie pharmaceutique, qui en emploie cependant des quantités notables pour effectuer ses réactions multiples. Le bichromate de potassium est du reste actuellement remplacé par le bichromate de sodium.

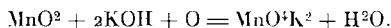
Nous nous bornerons à rappeler que les chromates de potassium, ou de sodium, s'obtiennent en chauffant le fer chromé, $\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{FeO}$, avec du carbonate de chaux dans un courant d'air, puis en décomposant le chromate de calcium formé, par l'un des carbonates alcali-

lins. On obtient ainsi du chromate neutre qui se transforme facilement en bichromate au moyen de l'acide sulfurique; on purifie par cristallisation.

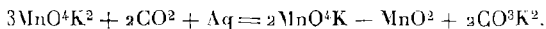
Le chromate neutre qui forme des cristaux jaunes solubles dans l'eau est très rarement employé en médecine comme antisyphilitique; il en est de même du bichromate qui se présente en cristaux jaune rougeâtre plus solubles que le précédent. Le bichromate est surtout utilisé pour réaliser diverses réactions d'oxydation.

Permanganate de potassium, MnO^4K . — Le permanganate de potassium peut se préparer en calcinant un mélange intime de bioxyde de manganèse (8 parties), de potasse caustique (10 parties) et de chlorate de potassium (7 parties); il se forme ainsi du manganate, MnO^4K^2 ; on reprend par l'eau, on acidule la solution jusqu'à ce que la liqueur soit rouge, et on fait cristalliser. Mais il est plus économique de réaliser l'oxydation du bioxyde de manganèse par l'air; on opère alors ainsi :

On fait une bouillie de 10 parties de bioxyde de manganèse et 12 parties de potasse dissoute dans très peu d'eau; on introduit la masse desséchée dans des cylindres en fer ou mieux en grès et on fait passer un courant d'air jusqu'à ce que l'oxygène cesse d'être absorbé. Il s'est alors formé du manganate,



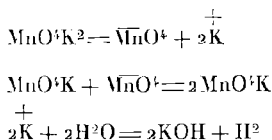
On laisse refroidir, on lessive avec de l'eau bouillante et on traite par l'acide carbonique pour transformer le manganate en permanganate,



Produits pharmaceutiques. — I.

10

La transformation du manganate en permanganate se fait aujourd'hui par électrolyse.



Le permanganate de potassium cristallise en prismes rhomboïdaux droits, anhydres, d'un rouge foncé à reflets métalliques. Il se dissout dans 15 p. d'eau à la température ordinaire; la solution est d'un rouge violacé très intense.

Ses propriétés oxydantes en font un antiseptique et un antiputride puissant, journellement employé en lotions ou injections contre les foyers purulents. D'après Moor, il constitue le meilleur antidote de la morphine.

L'*Eau ozonisée* employée en Angleterre est une solution de permanganate à 2 p. 1000. Il sert aussi pour l'épuration des eaux, mais on lui préfère dans ce cas le permanganate de calcium.

SELS ORGANIQUES

Les sels organiques de potassium se préparent d'une manière analogue aux sels de sodium. Leurs usages sont aussi très voisins. Nous nous bornerons donc à en faire une description sommaire; à moins que le sel étudié ne présente avec le sel de sodium une différence dans sa fabrication, ou encore que le sel correspondant du sodium n'ait pas été décrit.

Acétate de potassium, $\text{CH}^3\text{—CO}^2\text{K}$. — C'est une masse cristalline, lamelleuse, très déliquescente,

fusible vers 290° . Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide et le huitième de son poids d'eau bouillante. Il est diurétique et même purgatif.

Il entre dans la composition du *Vin diurétique de Trousseau*

Valérianate de potassium, $C^3H^3O^3K$. — Il forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau. C'est un succédané du sel de sodium.

Oléate de potassium, $C^{18}H^{33}O^2K$. — L'oléate de potassium se présente sous la forme d'une masse jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé comme émoullient.

Oxalates de potassium. — L'*Oxalate acide*, ou *bioxalate de potassium*, $C^2O^4KH + H^2O$, se prépare en ajoutant une molécule de carbonate de potassium à deux molécules d'acide oxalique en solution aqueuse diluée. On évapore, le bioxalate se dépose par refroidissement.

Il cristallise en prismes incolores solubles dans 40 parties d'eau environ. Il forme avec l'acide oxalique une combinaison, $C^2O^4KH + C^2O^4H^2 + 4H^2O$, le *Quadroxalate de potasse*, dont le mélange avec le bioxalate constitue le *Sel d'oseille*. Ces oxalates acides sont employés comme succédanés de l'acide oxalique.

L'*Oxalate neutre*, $C^2O^4K^2 + H^2O$, s'obtient en neutralisant l'acide oxalique (1 mol.) par le carbonate de potassium (1 mol.). On évapore et on fait cristalliser. Il forme des cristaux incolores, solubles dans 3 parties d'eau environ. Il a été proposé pour combattre les

inflammations de nature flegmoneuse. Il possède la propriété d'empêcher la coagulation des suc organiques.

Succinate de potassium, $C^4H^4O^4K^2$. — C'est une poudre blanche soluble dans l'eau, employée contre le délirium tremens.

Citrate de potassium, $C^6H^5O^7K^3 + H^2O$. — Il se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau. Il a été proposé contre les rhumatismes, la goutte, les affections bronchiques.

Tartrates de potassium. — Le *Tartrate acide*, $C^4H^4O^6KH$, ou *Crème de tartre* est le sel qui se dépose, au cours de la fermentation des vins; à mesure que l'alcool augmente, il devient insoluble. Le tartre des vins est du tartrate acide de potassium impur; on le fait bouillir avec de l'eau et un peu d'argile qui le décolore et on passe au filtre presse à chaud. Par refroidissement, les liqueurs laissent déposer le tartrate acide peu soluble à l'état cristallisé.

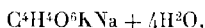
Le tartrate acide de potassium forme des prismes rhomboïdaux, durs, d'une saveur acide. Il se dissout dans 250 parties d'eau froide et dans 15 parties d'eau bouillante; cette solubilité diminue presque de moitié dans l'eau alcoolisée au dixième.

Il n'est plus guère employé comme purgatif. Il entre dans la composition du thé de Saint-Germain, et fait partie de diverses poudres dentifrices. Sa principale application est la fabrication de l'émétique, et du sel de Seignette.

Le Tartrate neutre de potassium, $2C^4H^4O^6K^2 + H^2O$.

obtenu en saturant le tartrate acide de potassium par le carbonate de potasse, cristallise en prismes rhomboïdaux droits, solubles dans un peu plus de leur poids d'eau. Il est purgatif et diurétique.

Le *Tartrate de potassium et de sodium*,

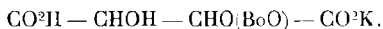


ou *Sel de Seignette*, se prépare en saturant la solution du tartrate acide de potassium par le carbonate de soude. On évapore jusqu'à la densité 1,38 et on laisse cristalliser.

C'est un purgatif doux; il constitue la base de la poudre gazogène laxative du Codex.

On peut le remplacer par le *Tartrate double de potassium et d'ammonium*, qui s'obtient en saturant le tartrate acide par l'ammoniaque.

Borotartrate acide de potassium,



Pour le préparer on chauffe au bain-marie, jusqu'à dissolution, 100 parties de crème de tartre, 25 parties d'acide borique cristallisé et 250 parties d'eau. On concentre et on termine l'évaporation sur des assiettes, à l'étuve, à 40-50°. L'opération est plus rapide en opérant ainsi: on dissout 100 parties de carbonate de potasse dans 600 parties d'eau, on ajoute peu à peu 75 parties d'acide tartrique, puis 50 parties d'acide borique.

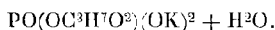
C'est une masse blanche, ou à peine verdâtre, translucide, très soluble dans l'eau. Il sert à préparer des tisanes laxatives. Il entre dans la *Poudre cornachine* ou de *tribus*.

Benzoate de potassium, $C^6H^5-CO^2K + 3H^2O$.
— C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé comme succédané du benzoate de sodium.

Phénate de potassium, C^6H^5OK . — Il forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau. C'est un antiseptique, employé dans les cas de diarrhée et de dysenterie comme succédané du phénate de sodium.

Salicylate de potassium, $C^7H^5O^3K$. — C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, employée comme succédané du sel de sodium.

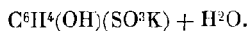
Glycérophosphate de potassium,



Il se prépare en précipitant la solution du glycérophosphate de calcium par le carbonate de potassium. Par concentration de la solution dans le vide, on peut isoler le glycérophosphate de potassium sous la forme d'une poudre cristalline très soluble dans l'eau. On le livre ordinairement au commerce en solutions à 50 et à 75 p. 100.

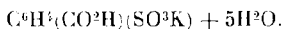
Il est employé comme tonique, dans les mêmes cas que le glycérophosphate de sodium. On l'administre souvent en injections sous-cutanées, généralement associé au chlorure de sodium.

Phénosulfonate de potassium,



Il forme des cristaux incolores solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles vers 400°. C'est un antiseptique et un antiparasitaire.

Sulfobenzoate de potassium,



On le prépare d'une manière analogue aux sels alcalins des autres acides sulfoniques. C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé comme antiseptique contre les maladies de peau.

Gaïacolsulfonate de potassium, *Thiocol*.



On traite le gaïacol par une quantité d'acide sulfurique légèrement supérieure (10 p. 100) à la quantité équimoléculaire et on termine la préparation comme celle du phénolsulfonate de sodium.

Il forme des cristaux incolores solubles dans l'eau. Il n'est pas irritant et d'une résorption facile. Il a été proposé pour le traitement de la tuberculose pulmonaire sous le nom de *Thiocol*. La *Siroline* est un sirop d'écorce d'orange qui renferme 10 p. 100 de thiocol.

Sulfocréosotate de potassium, *Sulfosote*. —

C'est un produit constitué par un mélange de sels de potassium des acides sulfoniques résultant de la sulfonation de la créosote. On en prépare une solution concentrée.

Il se présente sous la forme d'un liquide sirupeux,

brun, facilement soluble dans l'eau. Il est employé pour introduire la créosote dans les sirops.

Cacodylate de potassium, $(\text{CH}_3)_2\text{As} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OK} \end{array} + \text{Aq.}$

— On sature l'acide cacodylique par le carbonate de potassium et on fait cristalliser. L'acide cacodylique se prépare ainsi qu'il a été dit pour le cacodylate de soude.

Il forme des petits cristaux blancs, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool. Il a été proposé comme succédané du cacodylate de sodium.

Quinosol, *Oxyquinoléine-sulfonate de potassium*, $\text{C}^9\text{H}^5(\text{OH})\text{NSO}^3\text{K}$. — Le quinosol forme une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau.

Il est employé comme antiseptique et désinfectant.

CHAPITRE VII

COMPOSÉS DU LITHIUM

Grâce à leurs propriétés diurétiques, les composés du lithium sont souvent efficaces contre le rhumatisme; ils favorisent aussi l'élimination de l'acide urique. Il ne faut pas oublier cependant qu'à doses relativement peu élevées, les sels de lithium deviennent toxiques, ce qui leur fait souvent préférer des substances organiques possédant également des propriétés diurétiques. Mais, de tous les sels minéraux, les sels de lithium sont les meilleurs diurétiques; ils constituent le meilleur moyen de joindre ces propriétés à celles d'autres éléments ou d'autres radicaux minéraux.

Les autres propriétés physiologiques des sels de lithium (bromure et iodure par exemple) sont analogues aux propriétés des sels de potassium ou de sodium correspondants.

SELS MINÉRAUX

Sels halogénés du lithium. — Le *Bromure* et l'*Iodure* seuls ont reçu quelques applications médicales.

On les prépare en dissolvant le carbonate de lithium dans l'acide bromhydrique ou dans l'acide iodhydrique; ou bien, on traite ce carbonate par une solution de bromure ou d'iodure de fer préparés ainsi que nous l'avons vu à propos des autres bromures alcalins. La solution filtrée est évaporée à sec, le produit fondu est coulé en plaques que l'on renferme immédiatement dans des flacons bien bouchés, car ils sont très déliquescents.

Le bromure et l'iodure de lithium sont des sels incolores très solubles dans l'eau.

Le bromure est utilisé comme sédatif et antiarthritique notamment contre l'épilepsie et les douleurs de la tête, et aussi dans les cas de néphrite chronique parenchymateuse.

L'iodure est moins usité comme diurétique et antiarthritique; il sert très rarement comme succédané de l'iodure de potassium.

Iodate de lithium, $\text{IO}^3\text{Li} + 1/2\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en neutralisant l'acide iodique par le carbonate de lithium ou par la lithine, et on évapore vers 60° . Il se dépose des aiguilles nacrées déliquescentes. Il est parfois employé en injections sous-cutanées dans la dia-

thèse urique et dans les coliques néphrétiques; et à l'intérieur dans les cas de *goutte invétérée*.

Sulfate de lithium, $\text{SO}^4\text{Li}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Le sulfate de lithium se prépare au moyen du lépidolithe qu'on traite par la méthode de Troost¹, c'est-à-dire en chauffant fortement un mélange de :

Lépidolithe pulvérisé.	1 000 grammes.
Carbonate de baryte.	1 000 —
Sulfate de baryte.	500 —
Sulfate de potasse.	300 —

La masse fond et subit une sorte de liquation qui, après refroidissement, donne à la partie inférieure un verre parfaitement transparent, et au-dessus une masse saline formée de sulfate de baryte, de sulfate de potasse et de sulfate de lithine. Il suffit de laver ces sulfates pulvérisés pour dissoudre les sulfates alcalins, qui peuvent servir de matière première pour la préparation des autres sels de lithium. Ce procédé est rapide, mais il fournit seulement les $\frac{3}{4}$ environ de la lithine renfermée dans le lépidolithe.

Le sulfate de lithium se prépare encore au moyen de l'ambligonite, qu'on chauffe au rouge blanc avec trois fois son poids de plâtre, pendant cinq heures¹.

Poulenc¹ traite au rouge, par le bisulfite de soude, l'ambligonite de Cacérés.

Pour purifier le sel de lithium, on le précipite par le carbonate de soude; on dissout le carbonate de lithium bien lavé dans l'acide sulfurique jusqu'à neutralisation, puis on fait cristalliser.

Le sulfate de lithium forme des cristaux incolores,

solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est un antiarthritique, employé particulièrement dans les cas qui sont accompagnés de constipation.

Phosphate de lithium, $2\text{PO}^3\text{Li}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'obtient en versant du phosphate de soude dans une solution de sulfate de lithium rendue alcaline par un excès de soude. La liqueur portée à l'ébullition est ensuite abandonnée à un refroidissement lent.

On obtient ainsi une poudre blanche, cristalline, à peu près insoluble dans l'eau. Il sert parfois comme antiarthritique lorsqu'il est nécessaire d'introduire en même temps du phosphore dans l'organisme.

Arséniate de lithium, $2\text{AsO}^4\text{Li}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Il peut se préparer de la même façon que le phosphate, en remplaçant le phosphate de soude par une quantité équivalente d'arséniate de soude. Mais il est préférable de saturer l'acide arsénique par le carbonate de lithium ou la lithine, car l'arséniate de lithium est plus soluble dans l'eau que le phosphate.

C'est une poudre blanche, légèrement soluble dans l'eau. Il est employé à faible dose (0 gr. 001 à 0 gr. 004) contre les maladies de la peau et l'anémie chez les arthritiques.

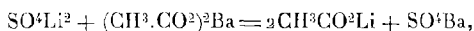
Carbonate de lithium, CO^3Li^2 . — On l'obtient en précipitant une solution de sulfate de lithium par une quantité équivalente de carbonate de soude,



Le carbonate de lithium précipité entraîne toujours

une petite quantité des sels restés en dissolution; il est difficile de le purifier complètement par lavage; pour l'obtenir rigoureusement pur, on peut le dissoudre dans l'eau chargée de gaz carbonique, et le précipiter de nouveau par ébullition de la solution.

La préparation du carbonate de lithium pur est plus facile par la calcination de l'acétate. Cet acétate s'obtient lui-même par double décomposition entre le sulfate de lithium et l'acétate de baryum,



il se forme du sulfate de baryum rigoureusement insoluble, on évapore la solution d'acétate de lithium et on calcine.

Le carbonate de lithium est un sel blanc cristallin, peu soluble dans l'eau (12 grammes environ par litre); en présence d'acide carbonique, il s'en dissout 52 grammes environ par litre. On peut reconnaître facilement sa pureté en le transformant en chlorure par dissolution dans l'acide chlorhydrique; le chlorure de lithium doit se dissoudre entièrement dans l'éther; s'il est mélangé d'autres sels minéraux, ceux-ci restent insolubles.

Il est employé en nature, en solution carboniquée, ou encore, associé au bicarbonate de soude dans la diathèse urique, à la dose de 0 gr. 3 à 1 gramme. Il serait aussi très efficace dans les petits accès quotidiens d'épilepsie.

Métavanadate de lithium, VO^3Li . — Il se prépare en portant à l'ébullition aqueuse des proportions équimoléculaires d'anhydride vanadique V^2O^5 et

de lithine ou de carbonate de lithium. Après dissolution, on filtre et on évapore.

C'est une poudre jaunâtre soluble dans l'eau, recommandée comme antiarthritique, à très faible dose (0 gr. 004), dans les cas où il est en même temps besoin d'un tonique du système nerveux.

SELS ORGANIQUES

Les sels organiques du lithium se préparent en saturant l'acide correspondant par le carbonate de lithium.

Formiate de lithium, $\text{HCO}^3\text{Li} + \text{H}^2\text{O}$. — Il se présente en cristaux incolores solubles dans l'eau. On l'emploie comme tonique dans les cas qui sont accompagnés de goutte.

Acétate de lithium, $\text{C}_2\text{H}^3 - \text{CO}^3\text{Li} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il forme des cristaux incolores solubles dans l'eau. C'est un diurétique et un antiarthritique.

Valérianate de lithium, $\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2\text{Li}$. — Le valérianate de lithium forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau. Il est employé comme antiarthritique dans les cas qui se compliquent d'hystérie ou de troubles nerveux.

Lactate de lithium, $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3\text{Li}$. — C'est une poudre cristalline blanche, proposée comme succédané du carbonate de lithium.

Tartrates de lithium. — Le *Tartrate acide*, $C^4H^5O^6LiH + H^2O$, se présente en cristaux blancs, solubles dans l'eau. Il est employé contre la goutte.

Le *Tartrate de lithium et de potassium*, $C^4H^5O^6LiK$, obtenu en neutralisant la crème de tartre par le carbonate de lithium, est une poudre cristalline blanche. C'est un laxatif et un diurétique.

Citrate de lithium, $C^3H^4OH.(CO^2Li)^3 + 4H^2O$. — Il forme des cristaux blancs solubles dans 5 parties et demie d'eau. C'est un diurétique et un antiarthritique énergique.

Lorsqu'on évapore sa solution additionnée d'acide borique et d'une molécule d'acide citrique pour deux molécules de citrate, il se dépose du *Borocitrate de lithium*, $C^3H^5O^7Li^2H + 2BO^2H + 2H^2O$, poudre cristalline blanche, employée comme antiarthritique.

Benzoate de lithium, $C^6H^5 — CO^2Li$. — C'est une poudre cristalline blanche soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est diurétique et antiarthritique.

Phénate de lithium, C^6H^5OLi . — Le phénate de lithium, obtenu par l'action de la lithine sur le phénol, forme une poudre d'un blanc rougeâtre, soluble dans l'eau. Il a été proposé comme antiseptique et antiarthritique.

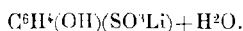
Salicylate de lithium, $C^6H^4(OH)(CO^2Li)$. — C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, utilisée comme succédané du salicylate de sodium.

Glycérophosphate de lithium,

Le glycérophosphate de calcium est précipité par le nitrate de plomb, à l'état de glycérophosphate de plomb; le précipité est lavé sur une essoreuse, mis en suspension dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi une solution d'acide glycérophosphorique qui est neutralisée par le carbonate de lithium, après en avoir éliminé l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant d'air.

On le prépare aussi par double décomposition entre le glycérophosphate de baryum et le sulfate de lithium.

C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans 3 parties d'eau froide. Il est employé dans les cas de goutte compliqués d'affaiblissement nerveux.

Phénolsulfonate de lithium,

On l'obtient par double décomposition entre le phénolsulfonate de baryum et la quantité théorique de sulfate de lithium.

C'est une poudre cristalline blanche, proposée contre la diathèse urique.

CHAPITRE VIII

SELS AMMONIACAUX

Les sels ammoniacaux, dont les propriétés physiologiques sont voisines de celles des métaux alcalins, les

remplacent parfois dans leurs applications médicales.

Pour le plus grand nombre, les usages sont sensiblement les mêmes ; quelques autres possèdent une action stimulante plus énergique. Ces composés sont supportés par l'organisme à des doses plus faibles que les sels alcalins, aussi ne recherche-t-on pas dans leur emploi l'action du radical acide combiné à l'ammoniaque, mais plutôt l'action particulière de leur groupement azoté.

La majeure partie se préparent très simplement, en neutralisant l'ammoniaque pure par l'acide correspondant ; il suffit ensuite de faire cristalliser, de préférence en liqueur légèrement alcaline. On pourrait aussi purifier par cristallisation les sels ammoniacaux du commerce dont les fabrications se trouveront dans le volume sur *l'Industrie de l'ammoniaque*.

SELS MINÉRAUX

Fluorures d'ammonium. — Le *Fluorure neutre d'ammonium*, NH_4F , qui résulte de la neutralisation de l'acide fluorhydrique pur par l'ammoniaque pure, forme des cristaux incolores solubles dans l'eau.

Il est surtout utilisé comme antiseptique ; en particulier pour combattre les fermentations du tube digestif sur lequel il ne produit pas d'irritation.

Le *Fluorure acide d'ammonium*, NH_4F , HF , qui s'obtient en ajoutant au fluorure d'ammonium une quantité d'acide fluorhydrique égale à la quantité primitivement neutralisée, est également employé comme antiseptique pour éviter la fermentation de la bière d'exportation, à la dose de 2 grammes par hectolitre ;

il sert aussi au nettoyage antiseptique des différents appareils de brasserie.

Chlorure d'ammonium, *Sel ammoniac*, NH^+Cl^- .—

Le sel ammoniac se retirait anciennement de la suie produite par la combustion de la fiente de chameau, en Égypte.

Aujourd'hui, on sature par l'acide chlorhydrique les eaux ammoniacales du commerce; le chlorhydrate d'ammoniaque formé est purifié par cristallisation, ou par sublimation dans des pots en fer, puis dans des pots en grès.

Il cristallise en aiguilles dentelées et élastiques. Il est inodore, sa saveur est piquante et amère. Il est soluble dans 3 parties d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante. Il est employé, à l'intérieur et à l'extérieur, comme fébrifuge et stimulant, comme expectorant dans les affections bronchiques. Il entre dans la composition du *Vin antiscorbutique*.

Bromure d'ammonium, NH^+Br^- . — On prépare tout d'abord une solution de bromure ferreux, en traitant la tournure de fer par le brome en présence d'eau (voy. p. 253). Ensuite, on ajoute du carbonate d'ammonium à la solution jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité de carbonate ferreux. On filtre ce dernier et on fait cristalliser la solution, de préférence légèrement alcaline.

Il est moins économique de traiter directement l'ammoniaque par le brome, car une partie de l'azote ammoniacal se dégage à l'état libre.

C'est une poudre cristalline blanche; il est employé comme succédané du bromure de potassium.

A l'état de *Bromure double de rubidium et d'ammonium*, il a été spécialement proposé contre l'épilepsie.

Iodure d'ammonium, NH^+I^- . — Il se prépare d'une manière analogue au précédent, par double décomposition entre l'iodure ferreux et le carbonate d'ammonium.

C'est une poudre cristalline blanche, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, de saveur désagréable. Il est très actif; on l'emploie, à l'intérieur, dans les cas de syphilis et de phtisie à doses plus faibles que l'iodure de potassium, à l'extérieur, contre la lèpre.

Sulfhydrate d'ammonium, NH^+SH^- . — La solution de sulfhydrate d'ammonium (D = 0,960, 16° B°). obtenue en saturant une solution d'ammoniaque par l'hydrogène sulfuré, est parfois employée contre l'asthme et le diabète.

Hyposulfite d'ammonium, $\text{S}^2\text{O}_3(\text{NH}^+)^2$. — On prépare tout d'abord de l'hyposulfite de calcium par double décomposition entre l'hyposulfite de soude et le chlorure de calcium. On mélange des solutions chaudes et concentrées d'hyposulfite de soude (8 p.) et le chlorure de calcium (7 p.); il se sépare beaucoup de chlorure de sodium, on concentre vers 50° pour faire cristalliser l'hyposulfite de calcium. Ce dernier est redissous dans l'eau et la solution additionnée de carbonate d'ammonium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de carbonate de chaux. On filtre le carbonate précipité et on fait cristalliser.

L'hyposulfite d'ammonium forme des cristaux blancs. Il est employé à faible dose, comme antiseptique.

Sulfite d'ammonium, $\text{SO}^3(\text{NH}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$. — On sature une solution d'ammoniaque pure par un courant de gaz sulfureux et on fait cristalliser.

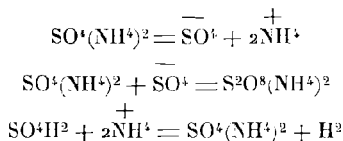
Le sulfite d'ammonium forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau ; il est employé comme antiseptique, à l'intérieur, dans les cas de dispepsie, et à l'extérieur, contre les maladies de la peau.

Sulfates d'ammonium. — 1° *Sulfate neutre d'ammonium*, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$. — Nous ne nous occuperons pas ici de la préparation du sulfate d'ammoniaque, qui résulte de la neutralisation des eaux ammoniacales par l'acide sulfurique. Ce composé, dont l'emploi comme engrais azoté est bien connu, ne possède en effet aucune application médicale.

L'industrie pharmaceutique l'utilise parfois comme matière première, pour la préparation d'autres sels ammoniacaux ; car avec la solution aqueuse d'ammoniaque, c'est sous la forme de sulfate que se trouve ordinairement l'ammoniaque dans le commerce.

2° *Persulfate d'ammonium*, $\text{S}^2\text{O}^8(\text{NH}^4)^2$. — Le persulfate d'ammonium s'obtient par l'électrolyse d'une solution de sulfate d'ammonium, avec ou sans diaphragme.

Dans l'électrolyse avec diaphragme, on place dans le compartiment positif, à cathode de plomb, une solution de sulfate d'ammonium ; et dans le compartiment négatif, à anode de platine, une solution d'acide sulfurique à 5 p. 100. On opère avec un courant d'une grande densité et à une température inférieure à 20°. L'ammoniaque se porte sur l'acide sulfurique du compartiment négatif ; l'acide sulfurique de la cathode se porte sur le sulfate d'ammoniaque et forme du persulfate.



Il faut avoir soin d'ajouter de temps à autre de l'acide à la cathode et de maintenir la saturation du sulfate d'ammoniaque. Le persulfate se dépose. L'opération est continue.

Müller et Friedberger¹ préparent le persulfate d'ammonium sans diaphragme, en électrolysant une solution neutre et concentrée de sulfate d'ammonium additionnée de 1 gramme de chromate de potassium, par un courant de 5 ampères sous 5,5 à 5,9 volts; les électrodes sont en platine. Les meilleurs résultats sont obtenus en solution neutre, ce que l'on réalise approximativement en ajoutant de temps en temps un peu d'acide sulfurique concentré pour neutraliser l'ammoniaque mise en liberté, mais tout en laissant la solution légèrement ammoniacale. Le rendement est de 80 p. 100.

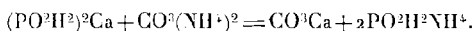
Le persulfate d'ammonium forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau. Ses propriétés antiseptiques le font employer comme désinfectant et désodorant.

Azotate d'ammonium, NO^3NH^4 . — On neutralise l'ammoniaque pure par l'acide nitrique pur et on fait cristalliser.

C'est un sel blanc anhydre, isomorphe du nitrate de potassium. Sa saveur est fraîche et piquante. Il est déliquescent et se dissout dans la moitié environ de son poids d'eau froide avec abaissement de température, ce qui le fait parfois employer comme réfrigérant. Il fond à 152°.

Il sert à la préparation du gaz hilarant (protoxyde d'azote).

Hypophosphite d'ammonium, $\text{PO}^3\text{H}^2\text{NH}^4$. — On l'obtient par double décomposition, entre l'hypophosphite de calcium et le carbonate d'ammonium.



On filtre le carbonate de chaux et on fait cristalliser l'hypophosphite d'ammonium.

C'est un sel blanc, cristallisé, utilisé comme fortifiant du système nerveux.

Phosphates d'ammonium. — Suivant que l'on ajoute une, deux ou trois molécules d'ammoniaque à une molécule d'acide phosphorique, on obtient le *Phosphate monoammonique*, $\text{PO}^4\text{H}^2\text{NH}^4$, le *Phosphate diammonique* $\text{PO}^4\text{H}(\text{NH}^4)^2$, ou le *Phosphate triammonique*, $\text{PO}^4(\text{NH}^4)^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Les deux derniers de ces composés peuvent aussi se préparer en traitant une solution de phosphate monocalcique par une solution de carbonate d'ammoniaque.

Le phosphate diammonique forme des cristaux incolores solubles dans l'eau, employés contre le rhumatisme et la goutte.

Le phosphate triammonique sert comme aliment dans les bouillons de culture.

Le *Phosphate de soude et d'ammonium*, $\text{PO}^4\text{HNaNH}^4$, ou *Sel de phosphore*, se prépare en ajoutant une molécule de soude, puis une molécule d'ammoniaque, à une molécule d'acide phosphorique. Il se rencontre souvent dans les liquides de l'économie et en particulier dans l'urine.

Il forme des prismes clinorhombiques, d'une saveur fraîche, légèrement efflorescents. Il se trouve inscrit au Codex. Il est fréquemment employé dans les essais au chalumeau.

Arséniate d'ammonium, $\text{AsO}_4\text{H}(\text{NH}_4)^2$. — Il résulte de la neutralisation de l'acide arsénique (1 mol.) par l'ammonium (2 mol.), en présence de la phtaléine du phénol.

Il forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau; il est employé à l'intérieur contre les maladies de la peau.

Carbonate d'ammonium. *Sel volatil anglais*. — Le sel employé en médecine est le *Sesquicarbonate d'ammonium*, $(\text{CO}_3)^3(\text{NH}_4)^2\text{H}^2 + \text{H}_2\text{O}$. On le prépare en distillant un mélange équimoléculaire de sulfate d'ammonium et de carbonate de chaux, dans des marmites munies d'allonges de condensation qui se rendent dans un récipient refroidi. Le résidu est formé de sulfate de chaux; il distille un mélange de sesquicarbonate d'ammoniaque et d'ammoniac; le premier se condense dans le récipient destiné à le recueillir, et l'ammoniac se rend par un tube à dégagement dans de l'acide sulfurique afin d'être transformé en sulfate.

Le sesquicarbonate d'ammonium forme une masse cristalline blanche, soluble dans l'eau. Son odeur est irritante et ammoniacale, sa saveur est caustique et urineuse. Il finit par se volatiliser totalement en dégageant des vapeurs ammoniacales. Il est employé depuis longtemps comme révulsif, et aussi comme expectorant dans les maladies de cœur, la pneumonie, la phthisie. Les

produits empyreumatiques anciennement tirés de la corne du cerf ou de la soie écrue devaient leurs propriétés à la présence du sesquicarbonate d'ammonium. On l'emploie maintenant soit en nature (*Sel volatil d'Angleterre*), soit aromatisé par diverses essences (*Sel de Preston*). Il sert aussi en pâtisserie pour donner de la légèreté à certaines préparations.

Biborate d'ammonium, $2B^2O^3 \cdot NH^3 + 3H^2O$. — On traite une solution d'acide borique concentrée, vers 50° , renfermant 9 parties d'acide borique, par 10 parties d'ammoniaque pure (à 22 p. 100 NH^3).

Le biborate d'ammonium forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau; il est employé dans les cas de cystite chronique, de coliques, etc.

Fluosilicate d'ammonium, $SiF^6(NH^4)^2$. — On le prépare en neutralisant l'acide fluosilicique par l'ammoniaque, en présence du tournesol.

C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans 2 parties d'eau chaude et 6 parties d'eau froide. Ce serait à la fois un antiseptique énergique et un puissant reconstituant.

SELS ORGANIQUES

Les sels organiques d'ammonium se préparent en traitant l'acide correspondant par l'ammoniaque pure.

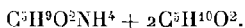
Acétate d'ammonium, $CH^3 - CO^2NH^4$, *Esprit de Minderérus*. — La solution d'acide acétique, saturée par l'ammoniaque, est concentrée à une densité de 1,036.

Elle correspond alors à la solution officinale du Codex, et renferme 18,5 p. 100 d'acétate d'ammonium. Par évaporation, elle fournit l'acétate d'ammonium cristallisé.

L'ancien *Esprit de Mindérerus* se préparait en saturant l'acide acétique au moyen du sel volatil de corne de cerf; il contenait des produits empyreumatiques et des dérivés pyridiques qui lui donnaient une activité plus grande, mais variable.

L'acétate d'ammoniaque est employé comme succédané du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Il peut servir de contrepoison dans les cas d'empoisonnement par la formaldéhyde.

Valérianate d'ammonium,



300 parties d'acide valérianique sont additionnées de 75 parties d'ammoniaque pure (à 22-23 p. 100, NH^3); l'acide valérianique se dissout, et la solution laisse déposer par refroidissement de magnifiques cristaux de valérianate acide d'ammonium.

Le valérianate d'ammonium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est hygrométrique. Il est employé comme tonique dans les cas d'hystérie, et d'autres maladies nerveuses.

Succinate d'ammonium, $C^4H^4O^4(NH^4)^2$. — Il forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau. Il a été proposé contre les crampes.

Tartrate d'ammonium, $C^4H^4O^6(NH^4)^2$. — Il se présente en cristaux blancs solubles dans l'eau. C'est un expectorant.

Urate d'ammonium, $C^5H^3N^4O^3.NH^4$. — C'est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. Il est employé comme antiseptique, contre certaines maladies de peau, en particulier contre l'eczéma chronique.

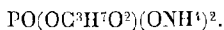
Benzoate d'ammonium, $C^6H^5 - CO^2NH^4$. — Il forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est utilisé comme expectorant, antiseptique, antipyrétique et diurétique.

Mélangé de borate d'ammonium, il constitue le *Borobenzoate d'ammonium*, utilisé pour la conservation des aliments.

Phénate d'ammonium. — La solution du phénol dans l'ammoniaque est parfois employée comme antiseptique et antipyrétique.

Salicylate d'ammonium, $C^6H^4(OH)(CO^2NH^4)$. — Il forme des cristaux blancs solubles dans l'eau. On l'utilise comme antipyrétique, expectorant, et contre les rhumatismes.

Glycérophosphate d'ammonium,

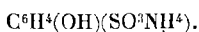


On le prépare en précipitant la solution du glycérophosphate de baryum par le sulfate d'ammonium.

On peut aussi saturer l'acide glycérophosphorique, préparé ainsi qu'il a été dit (p. 183), par l'ammoniaque. La solution, concentrée à une densité de 1,250, renferme 50 p. 100 de glycérophosphate d'ammonium.

Il est employé comme tonique, contre la neurasthénie et dans la convalescence des maladies infectieuses, comme l'influenza.

Phénolsulfonate d'ammonium,



Il se présente en cristaux blancs solubles dans l'eau. C'est un antiseptique peu employé.

CHAPITRE IX

COMPOSÉS DU CALCIUM

On sait le rôle important joué par le calcium dans notre organisation, et l'on conçoit facilement l'intérêt que peut présenter la médication par les composés calciques lorsque ceux-ci se rencontrent en quantité insuffisante dans l'organisme.

On cherche en général à l'introduire sous une forme soluble, de façon à le rendre plus facilement assimilable, ou bien combiné à un radical acide auquel on veut associer ses effets. La très faible toxicité des sels de calcium en permet l'emploi à des doses assez élevées.

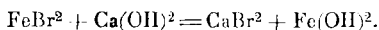
SELS MINÉRAUX

Chlorure de calcium, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — On se contente le plus souvent de purifier par cristallisation le chlorure de calcium du commerce, qui s'obtient en quantités considérables, comme résidu, dans la fabrication de la soude par le procédé Solvay.

Le chlorure de calcium forme des cristaux incolores, déliquescents, fusibles à 34°. Il est très soluble dans l'eau (100 p. d'eau dissolvent 50 à 60 p. de CaCl^2 à la température ordinaire). Lorsqu'on le chauffe, il perd peu à peu son eau de cristallisation pour laisser finalement du *Chlorure anhydre*, CaCl^2 ; celui-ci se présente en masses blanches très déliquescentes; il est phosphorescent, aussi l'appelle-t-on parfois *Phosphore de Homberg*.

Il est employé dans les cas de rachitisme et de scrofule; contre l'urticaire et le prurigo. Il a été proposé pour la conservation des viandes. Il sert à la fabrication de certaines eaux minérales.

Bromure de calcium, CaBr^2 . — On le prépare en traitant une solution de bromure ferreux par un lait de chaux,



On met en contact avec l'eau 10 parties de brome et 6 parties de tournure de fer; lorsque la couleur rouge du brome est disparue, on ajoute 10 parties de chaux vive délayée dans l'eau. On filtre l'hydrate ferreux précipité, et on évapore la solution à sec.

On peut aussi le préparer d'une manière analogue au bromure de potassium en remplaçant la potasse par la chaux.

Il forme une masse blanche pulvérulente très hygrométrique. Il est employé comme succédané du bromure de potassium, dans les cas d'épilepsie, d'hystérie, etc.

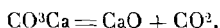
Iodure de calcium, CaI^2 . — Il se prépare d'une manière analogue au bromure en remplaçant le brome par une quantité équivalente d'iode. Après évaporation à sec de la solution, on le coule en plaques.

Il se présente alors en larges lames nacrées et blanches très déliquescentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il s'altère assez rapidement à l'air et devient jaunè par suite de la mise en liberté d'iode.

On l'emploie rarement à cause de son altérabilité. C'est un succédané de l'iodure de potassium.

L'*Iodobromure de calcium*, $\text{CaI}^2 + \text{CaBr}^2$, obtenu en évaporant la solution d'un mélange équimoléculaire de bromure et d'iodure de calcium est une poudre jaune, employée dans les cas de rachitisme et d'épilepsie.

Oxydes de calcium.— La *Chaux caustique*, CaO , résulte de la calcination du carbonate de chaux,



La chaux pure se prépare au moyen du marbre blanc. Celui-ci est concassé, puis chauffé au rouge, dans un creuset auquel on a pratiqué des ouvertures dans le fond et sur les côtés, de façon à permettre au courant de gaz chauds de traverser toute la masse. Le produit obtenu est suffisamment pur pour les usages pharmaceutiques. On le conserve dans des flacons bien bouchés, pour éviter sa carbonatation au contact de l'air.

Si l'on veut obtenir une chaux rigoureusement pure, on calcine le nitrate de calcium pur, ou encore l'oxalate de calcium.

La chaux vive est en masses amorphes blanches; elle est sans odeur, sa saveur est brûlante. Elle ne fond qu'à la température très élevée du four électrique. C'est un caustique puissant, grâce à ses propriétés alcalines énergiques et à son avidité pour l'eau qui la transforme

en hydrate correspondant ou *Chaux éteinte*, $\text{Ca}(\text{OH})^2$.

L'*Hydrate de chaux*, $\text{Ca}(\text{OH})^2$, s'obtient très facilement par des additions ménagées d'eau sur la chaux vive. La chaux *foisonne* à mesure que l'eau est absorbée, et il se produit une élévation de température qui peut dépasser 300° . Il faut avoir soin de ne verser l'eau que peu à peu, car avec une grande quantité d'eau la température ne s'élève pas autant, et la réaction de l'eau sur la chaux vive est moins énergique et moins rapide. Cette extinction de la chaux demande un temps plus ou moins long suivant qu'elle est plus ou moins compacte; la chaux poreuse s'éteint très vite et foisonne beaucoup, tandis que la chaux compacte qui résulte de la calcination de l'azotate de calcium n'est complètement éteinte qu'au bout de 24 à 48 heures.

L'hydrate de chaux est une poudre blanche qui, sous l'action de la chaleur, repasse à l'état de chaux vive et fournit celle-ci sous la forme d'une poudre très fine.

Il est peu soluble dans l'eau, et plus soluble à froid qu'à chaud (1 p. de chaux se dissout dans 7 ou 800 p. d'eau à la température ordinaire). La solution aqueuse constitue l'*Eau de chaux*, qui, exposée à l'air, se trouble par suite de la formation de carbonate de chaux.

L'eau de chaux est employée contre la diarrhée, contre le muguet, pour préparer le *Liniment oléo-calcaire*, comme antiacide dans les cas de dyspepsie.

Le *Bioxyde de calcium*, $\text{CaO}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$, ou *Gorite*, se prépare en traitant la chaux éteinte par l'eau oxygénée. On met en contact 6 parties de chaux éteinte finement pulvérisée avec 100 parties d'eau oxygénée du commerce, à 12 vol. ($3 \text{ p. } 100 \text{ H}^2\text{O}^2$); on laisse quelques minutes, puis on essore et on sèche rapidement;

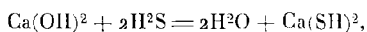
on doit le conserver dans des flacons bien bouchés, car il est altéré par l'humidité.

Il forme une poudre cristalline jaune, très peu soluble dans l'eau. Il se décompose par l'action de l'eau en hydrate de calcium et oxygène. Il constitue un excellent succédané du lait de chaux et il agit en outre comme un puissant antiseptique par l'oxygène qu'il dégage à l'état naissant; son action est très avantageuse dans la dyspepsie acide et dans les diarrhées estivales des enfants.

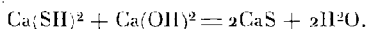
Sulfure de calcium, CaS. — *Foie de soufre calcaire.*
— On peut le préparer en réduisant le sulfate de calcium ou gypse par le charbon,



Pour l'obtenir pur, il est préférable de traiter la chaux éteinte par l'hydrogène sulfuré. On partage la quantité de chaux à traiter en deux parties égales, et on sature l'une d'elles par l'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfhydrate de calcium,



auquel on ajoute l'autre portion de chaux pour le transformer en sulfure neutre,



Le sulfure de calcium est un corps jaunâtre amorphe, très peu soluble dans l'eau froide. C'est un excellent prophylactique de l'influenza. Il est encore utilisé, à l'intérieur, contre la diphtérie, l'érysipèle, à l'extérieur, en pommades contre l'acné, les furoncles, comme épilatoire.

Polysulfure de calcium. — On désigne ainsi un mélange impur préparé en faisant bouillir, une heure environ, 4 parties de chaux vive, préalablement éteinte dans 150 parties d'eau, avec 39 parties de soufre; on remplace l'eau qui s'évapore. Par refroidissement de la liqueur filtrée, le polysulfure se dépose; il renferme aussi de l'hyposulfite.

Il forme des cristaux jaunâtres peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude. On l'employait autrefois contre la phthisie; mais il est maintenant peu utilisé, si ce n'est pour l'usage externe, comme succédané du précédent.

Carbure de calcium, CaC^2 . — Le carbure de calcium, dont les usages industriels sont aujourd'hui si importants paraît vouloir prendre place parmi les corps médicamenteux. Nous ne nous occuperons pas ici de la préparation de ce composé, qui résulte de l'action du charbon sur la chaux à la température du four électrique, car ses applications médicales sont encore très restreintes et de plus son étude se trouvera en même temps que celle des gaz éclairants et combustibles.

Il a donné des résultats favorables dans le traitement palliatif du cancer de l'utérus et du vagin.

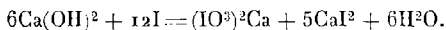
Hypochlorite de calcium, Chlorure de chaux, $\text{Ca}(\text{ClO}^2)^2 + \text{CaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Ca.Cl.OCl} + \text{H}^2\text{O}$. — L'hypochlorite de chaux se prépare en traitant la chaux éteinte, renfermant 2 à 4 p. 100 d'eau et disposée en couches assez minces, par un courant de chlore. Les détails de sa fabrication se trouveront dans l'ouvrage qui traite des hypochlorites.

C'est une poudre blanche. On doit le conserver dans des flacons bien bouchés, car il s'altère au contact de l'air. Il présente l'odeur de l'acide hypochloreux qui est déplacé par l'acide carbonique de l'air.

La *Solution d'hypochlorite de chaux* se prépare ainsi : on broie 100 parties de chlorure de chaux du commerce avec leur poids d'eau, on laisse déposer, on décante le liquide opalescent que l'on filtre, et on broie le résidu avec une nouvelle quantité d'eau, en renouvelant les additions de manière à épuiser la substance avec 4500 parties d'eau. Le résidu est formé de chaux et de carbonate de chaux. Le liquide filtré, connu sous le nom d'*Hypochlorite de chaux liquide*, renferme environ 2 fois son volume de chlore actif, c'est-à-dire qu'il titre 200 degrés chlorométriques. Il doit être conservé dans des flacons bien bouchés, à l'abri de la chaleur et de la lumière.

Les propriétés oxydantes de l'hypochlorite de chaux le font employer comme antiseptique et désinfectant.

Iodate de calcium, $(\text{IO}^3)^2 \text{Ca} + 6 \text{H}^2\text{O}$. — On traite 6 parties de chaux, délayées dans 100 parties d'eau, par 25 parties d'iode, au voisinage de l'ébullition,

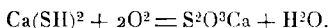


On filtre la liqueur chaude; par refroidissement l'iodate de calcium se dépose, tandis que l'iodure plus soluble reste en solution. Les eaux-mères peuvent être évaporées et calcinées pour décomposer l'iodate restant, afin d'en retirer de l'iodure de calcium pur.

L'iodate de calcium forme des prismes blancs, solubles dans 400 parties d'eau froide. Il est employé comme

antiseptique, à l'intérieur, contre la cystite et les fermentations de l'estomac, à l'extérieur, comme succédané de l'iodoforme.

Hyposulfite de calcium, $S^2O^3Ca + H^2O$. — L'hyposulfite de calcium se prépare industriellement par oxydation du sulfhydrate de calcium au contact de l'air,



Il se forme, en même temps, du sulfite et du sulfate, on les sépare en profitant de ce qu'ils sont moins solubles que l'hyposulfite.

Le sulfhydrate de calcium s'obtient à très bon compte, en traitant les charrées de soude, sulfure de calcium résiduel des fabriques de soude Leblanc, par un courant de gaz carbonique jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré commence à se dégager. On se contente souvent d'abandonner les charrées de soude au contact de l'air, de façon à faire intervenir en même temps le gaz carbonique et l'oxygène.

Nous avons déjà vu, en étudiant l'hyposulfite d'ammonium, que l'hyposulfite de calcium peut aussi se préparer par double décomposition entre le chlorure de calcium et l'hyposulfite de soude.

C'est une poudre cristalline blanche soluble dans l'eau. Il est employé comme antiseptique, contre les fermentations de l'estomac et de l'intestin.

Sulfite de calcium, SO^3Ca . — Le sulfite de calcium, qui résulte de la neutralisation d'un lait de chaux par le gaz sulfureux, et que l'on prépare à l'état de

pureté par double décomposition entre une solution de chlorure de calcium et une solution de sulfite de soude, est une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau. Il est employé comme antiseptique.

Sulfate de calcium, $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. — On connaît l'application du sulfate de chaux naturel ou gypse à la fabrication du plâtre, et l'emploi qui est fait de ce dernier, en chirurgie, pour la confection des appareils plâtrés.

Le sulfate de chaux pur, qui s'obtient en précipitant une solution de chlorure de calcium par le sulfate de soude ou par l'acide sulfurique, est une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau (2 à 3 grammes au litre).

Il se trouve en quantité assez notable dans l'eau minérale de Contrexéville. Il se montre particulièrement efficace dans le traitement de la phosphaturie.

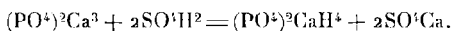
Hypophosphite de calcium, $(\text{PO}_2\text{H})_2\text{Ca}$. — L'hypophosphite de calcium se prépare en faisant bouillir le phosphore avec un lait de chaux, jusqu'à dissolution complète du phosphore; on remplace de temps à autre l'eau qui s'évapore. Il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, mélangé d'hydrogène. On filtre la liqueur refroidie, et on y fait passer un courant de gaz carbonique pour précipiter l'excès de chaux; on filtre le carbonate de chaux et on concentre à une température inférieure à 60° pour faire cristalliser.

L'hypophosphite de calcium forme des prismes rectangulaires brillants, inaltérables à l'air; il est parfois pulvérulent, et est ainsi plus déliquescent.

On l'emploie sous la forme de solution et de sirop, contre la phthisie, le rachitisme, la chlorose.

Phosphates de calcium. — Les phosphates de calcium employés en médecine sont au nombre de trois :

1^o *Phosphate monocalcique*, $(\text{PO}^4)^2\text{CaH}^2$. Il se prépare en traitant les os par l'acide sulfurique, en quantité légèrement supérieure à celle exigée par la réaction,



Il se rencontre dans le commerce sous deux formes.

Le *Phosphate mielleux*, ainsi appelé parce que son aspect rappelle celui du miel, est obtenu en évaporant à 50—60° les liqueurs brutes de phosphate monocalcique, séparées du sulfate de chaux. Ces liqueurs renferment encore environ 1/2 p. 100 d'acide sulfurique libre, qui empêche la cristallisation du phosphate monocalcique et lui fait prendre par refroidissement cet aspect particulier. Le produit renferme également du sulfate de chaux et une quantité notable d'acide phosphorique libre. Malgré ces impuretés, il est aussi employé que le sel cristallisé, car il est d'une manipulation pharmaceutique plus commode.

Le *Phosphate cristallisé*, $(\text{PO}^4)^2\text{CaH}^2 + \text{H}^2\text{O}$, s'obtient par cristallisation des liqueurs épurées à la baryte. La cristallisation ne se fait bien qu'en présence d'un excès d'acide phosphorique. Pendant la concentration, il faut veiller à ce que la température ne dépasse pas 50°, sans quoi le phosphate monocalcique se décompose en acide phosphorique et phosphate bicalcique insoluble dans l'eau.

2^o *Phosphate bicalcique*, $\text{PO}^4\text{CaH} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il résulte de la double décomposition entre une solution de phosphate disodique, $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, et une solution de

chlorure de calcium. Il se forme un précipité cristallin, qui est lavé, et séché à la température ordinaire, car chauffé très légèrement il devient insoluble dans le citrate d'ammonium.

3° *Phosphate tricalcique*, $(\text{PO}^4)^3\text{Ca}^3$. — Le phosphate tricalcique est le phosphate des os. Pour le purifier, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on le reprécipite par la soude; le précipité, lavé et séché, forme une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Les phosphates de chaux sont très utilisés comme médicaments réparateurs. Ils sont d'autant plus facilement assimilés qu'ils sont plus acides. On emploie souvent, sous le nom de *Chlorhydrophosphate de chaux*, une solution de phosphate de chaux dans l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire un mélange de chlorure de calcium et de phosphate monocalcique.

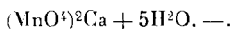
Carbonate de calcium, CO^3Ca . — Le carbonate de chaux est l'un des composés les plus répandus dans la nature, sous les noms de spath d'Islande, aragonite, marbre, craie, etc.

Le carbonate de chaux pharmaceutique est un carbonate précipité, obtenu en mélangeant une solution de 10 parties de chlorure de calcium fondu, dans 100 parties d'eau, avec une solution de 26 parties de carbonate de soude cristallisé, dans 100 parties d'eau. On lave le précipité, avec de l'eau de condensation ou à défaut avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le nitrate d'argent. La précipitation se fait à froid afin d'avoir un produit plus fin; lorsqu'elle est faite à chaud, le produit est grenu et cristallin, et il ne possède plus les propriétés que l'on recherche.

Le carbonate de chaux précipité est une poudre blanche, amorphe, très divisée, insoluble dans l'eau ordinaire, soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique. On lui substitue parfois la craie ordinaire pulvérisée et lavée, mais celle-ci peut se reconnaître à des traces de matières organiques que le lavage ne peut enlever complètement. Il est employé pour combattre l'acidité de l'estomac. Il entre dans la composition des poudres dentifrices.

Borate de calcium. — Lorsqu'on précipite une solution de borax par une solution de chlorure de calcium, on obtient un borate de chaux qui, après lavage et dessiccation, forme une poudre blanche insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau chaude. Ce borate de chaux possède de faibles propriétés antiseptiques et astringentes qui le font employer contre la diarrhée chez les enfants.

Permanganate de calcium,



On le préparait anciennement en traitant d'abord le permanganate de potassium par l'acide sulfurique ou mieux par l'acide fluosilicique ; puis, on saturait l'acide permanganique formé par le carbonate de calcium. Le produit obtenu était assez impur.

Aujourd'hui, on commence par préparer une solution diluée d'acide permanganique sensiblement pure, en électrolysant une solution de permanganate de potassium.

Dans une cuve en grès rectangulaire, on dispose

trois vases poreux ; le vase poreux du milieu contient le liquide anodique qui est de l'eau distillée ; les deux autres renferment le liquide cathodique, constitué par une solution de potasse à 5 p. 100. La cuve en grès renferme une solution de permanganate de potassium saturée à la température ordinaire (6 p. 100 environ). Les anodes sont en platine, les cathodes sont en nickel. On fait passer un courant de 2,5 ampères sous 5 volts.

Afin de maintenir les niveaux constants, on installe un système de siphons qui alimente d'eau les vases anodiques et qui maintient le niveau des vases cathodiques, dans lesquels le liquide tend à s'élever, tandis qu'il s'abaisse dans les premiers. Dans les vases anodiques, plonge également un siphon qui déverse dans un flacon la solution de l'acide permanganique formé ; on règle ce siphon de façon qu'il coule 4 c. c. d'eau à la minute, afin que pour l'intensité employée la concentration reste toujours la même en acide permanganique. La saturation de la solution de permanganate est maintenue par l'immersion de récipients en porcelaine percés de trous et contenant du permanganate cristallisé.

L'appareil peut fonctionner trois jours de suite ; au bout de ce temps l'intensité baisse considérablement par suite du dépôt d'oxyde de manganèse qui se produit sur les vases poreux. Il faut alors nettoyer ces derniers ; on les plonge dans de l'acide chlorhydrique contenant du bisulfite de soude, puis on les lave à grande eau.

Il suffit ensuite de saturer la solution d'acide permanganique par le carbonate de chaux pur et de concentrer la solution dans le vide jusqu'à cristallisation.

Le permanganate de calcium ressemble, par son aspect extérieur, au permanganate de potassium, il est

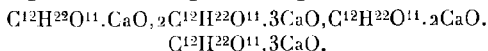
cependant un peu moins distinctement cristallisé. Il est très soluble dans l'eau. C'est un antiseptique puissant dont l'efficacité serait 100 fois plus forte que celle du permanganate de potassium et qui dépasserait même celle du sublimé. On l'utilise aussi pour la purification des eaux ; il présente l'avantage de ne pas laisser de composés solubles.

SELS ORGANIQUES

Lactate de calcium, $(C^3H^5O^3)^2Ca + 5H^2O$. — Le lactate de calcium, obtenu en saturant l'acide lactique par la chaux, est une masse cristalline blanche, soluble dans l'eau. On l'emploie mélangé de phosphate monocalcique, sous le nom de *Lactophosphate de chaux*, comme stimulant, dans les cas de scrofule et de rachitisme.

Le produit commercial, désigné sous le nom de lactophosphate de chaux, peut se préparer en dissolvant 1 partie 1/2 de lactate de chaux dans une partie d'acide phosphorique dilué de 5 parties d'eau. On évapore la solution jusqu'à ce qu'elle prenne par refroidissement l'aspect d'une masse pâteuse. Cette masse, considérée comme une combinaison, n'est en réalité qu'un mélange complexe qui renferme du phosphate monocalcique, du lactate de chaux et de l'acide lactique.

Saccharates de calcium. — La chaux se dissout dans les solutions sucrées pour former des saccharates de calcium, qui, suivant la proportion de chaux ajoutée, peuvent avoir pour composition :

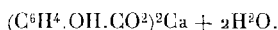


Ces solutions, d'une saveur amère, sont employées comme antiacide et tœnifuge. Il est préférable de les préparer avec 1 à 1 1/2 molécules de chaux pour 1 mol. de sucre, car les solutions obtenues sont plus stables.

Benzoate de calcium, $(C^6H^5CO^2)^2Ca + 3H^2O$. — C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau, peu employée comme antiseptique.

Phénate de calcium, $(C^6H^5O)^2Ca$. — C'est une poudre d'un blanc rougeâtre, peu soluble dans l'eau; employée comme antiseptique et désinfectant.

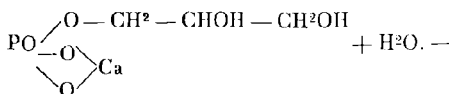
Salicylate de calcium,



On le prépare en précipitant une solution concentrée de chlorure de calcium par le salicylate de sodium. C'est une poudre cristalline blanche, à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique. Il a été proposé contre la gastro-entérite et la diarrhée chez les enfants.

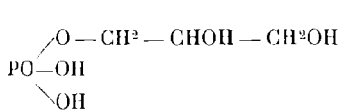
Hippurate de calcium, $(C^9H^8NO^3)^2Ca$. — C'est une poudre cristalline blanche très peu soluble dans l'eau. Il a été proposé comme antiarthritique.

Glycérophosphates de calcium. — 1° *Glycérophosphate neutre*,

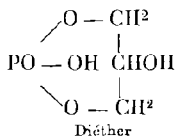


On chauffe dans le vide, à une pression aussi faible que possible, 100 parties d'acide phosphorique, PO^4H^3 , avec 100 parties de glycérine à 28°B° ; à la température de $110-115^\circ$, jusqu'à ce qu'il apparaisse une mousse à la surface. La durée de chauffe est variable avec les quantités mises en œuvre. Si l'on opère avec de bonnes pompes à vide, donnant 1 à 2 mm., on peut atteindre 90 à 95 p. 100 d'éthérification.

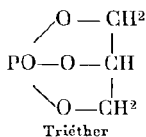
Il se forme un mélange de mono —, de di — et de triéthers phosphoriques de la glycérine,



Monoéther



Diéther



Triéther

Le diéther et le triéther peuvent être partiellement saponifiés par l'eau pour se transformer en monoéther. Il suffit de faire bouillir pendant une à deux heures la solution aqueuse de ces trois éthers. On détruit en même temps un peu de monoéther; à froid le monoéther ne serait pas altéré, mais la saponification du diéther est trop lente, elle demande un mois et plus.

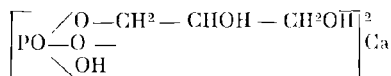
La masse éthérifiée est reprise par 4 à 5 fois son poids d'eau, puis portée à l'ébullition jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus de diéther ou une proportion très faible, ce que l'on reconnaît par des titrages alcalimétriques

en présence d'hélianthine, de phtaléine, et de phtaléine en présence du chlorure de calcium (P. Carré¹). La solution est décolorée au noir animal, saturée par le carbonate de chaux, et finalement par la chaux. L'excès d'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate tricalcique; dans une opération bien conduite, ce précipité n'est pas très abondant et peut ne représenter que 10 à 20 p. 100 de l'acide phosphorique employé. On le turbine et on le passe au filtre-pressé. La solution de glycérophosphate de chaux, portée à l'ébullition, abandonne une partie de son glycérophosphate; les eaux-mères sont concentrées dans le vide, puis additionnées d'alcool qui précipite le reste du glycérophosphate. Le précipité est lavé à l'alcool, pour éliminer la glycérine qu'il pourrait retenir, puis séché à une température de 50°; à une température plus élevée il devient difficilement soluble dans l'eau.

Prunier¹, pour éviter l'emploi de pompes à vide, réalise l'éthérification en chauffant le mélange d'acide phosphorique et de glycérine dans des récipients larges et plats, de façon à avoir une grande surface d'évaporation; il obtient ainsi une éthérification assez bonne, mais qui n'atteint pas celle que l'on peut obtenir sous une pression très faible.

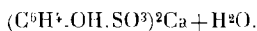
Le *glycérophosphate de chaux* est une poudre blanche, plus soluble à froid qu'à chaud; à froid il se dissout dans 30 parties d'eau environ. Il est employé comme tonique, dans les cas où l'organisme manque de phosphore et de chaux.

Le *glycérophosphate granulé* est un mélange en proportions variables de sucre et de glycérophosphate de chaux.

2° *Glycérophosphate acide de calcium,*

Le glycérophosphate acide de calcium se prépare en traitant le glycérophosphate de chaux (2 molécules) par l'acide sulfurique (1 molécule). On sépare le sulfate de chaux, et on concentre la solution jusqu'à consistance pâteuse. Il est impossible d'isoler le glycérophosphate acide pur, par suite de la facilité avec laquelle il se dissocie en glycérophosphate neutre et acide glycérophosphorique (P. Carré¹).

Le produit commercial se présente sous la forme d'une masse mielleuse, très soluble dans l'eau. Il est employé comme succédané du glycérophosphate neutre; il a l'avantage d'être plus facilement assimilable.

Phénolsulfonate de calcium,

Vous avons vu, à propos de la préparation du phénol-sulfonate de sodium (page 151), la façon dont se prépare le phénolsulfonate de calcium. Il suffit d'évaporer la solution de ce dernier pour le faire cristalliser.

Il forme des cristaux blancs solubles dans l'eau. Il est employé comme antiseptique et astringent, dans les cas de diarrhées infectieuses.

β-Naphtol-α-sulfonate de calcium, *Asaprol, Abrastol,* $(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3)^2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. — L'acide β-naphtol-α-sulfonique se forme, à côté de l'acide naphtylsulfurique, $\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{O} - \text{SO}_3\text{H}$, par l'action de l'acide sulfurique, à 66°B°, à une température modérée,

sur le β naphтол. Le produit connu sous le nom d'Asaprol est un mélange des sels de chaux, des acides naphтolsulfonique et naphтыlfurique formés; il se prépare en soumettant le produit de la réaction au traitement déjà indiqué (page 151) pour la préparation du phénolsulfonate de chaux.

L'asaprol forme une poudre d'un blanc rosé, très soluble dans l'eau. Il a été préconisé comme succédané du salicylate de soude pour le traitement des rhumatismes. Sous le nom d'abrastol, il est devenu l'objet d'une application beaucoup plus générale pour la conservation des vins, dans lesquels on assure qu'il peut avantageusement remplacer le plâtre, à la dose de 6 à 10 centigrammes par litre, et sans inconvénient pour la santé, étant donnée la facilité avec laquelle il s'élimine par les urines.

CHAPITRE X

COMPOSÉS DU STRONTIUM ET DU BARYUM

COMPOSÉS DU STRONTIUM

Les sels de strontium sont très peu employés en médecine, sauf le bromure et l'iodure qui remplacent parfois les bromures et les iodures alcalins, en particulier dans les cas où les sels de potassium provoquent des accidents du côté du cœur.

Ils sont un peu plus toxiques que les sels alcalins et que les sels de calcium; ils sont en outre d'une préparation plus coûteuse. Il est donc facile de comprendre que leur emploi ne se soit pas répandu.

Chlorure de strontium, $\text{SrCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en attaquant le carbonate de strontium naturel par l'acide chlorhydrique, Il cristallise en aiguilles déliquescentes. Il jouit de propriétés digestives assez marquées. Il est aussi diurétique, mais il est peu employé.

Bromure de strontium, $\text{SrBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On peut le préparer en précipitant une solution de bromure ferreux par la strontiane, mais l'obtention de celle-ci par calcination du carbonate est assez pénible. Aussi, préfère-t-on saturer l'acide bromhydrique par le carbonate de strontium naturel ou strontianite; on termine la saturation à l'ébullition, car lorsque la liqueur ne renferme plus que de faibles quantités d'acide bromhydrique l'attaque se ralentit. On filtre et on évapore pour faire cristalliser le bromure de strontium.

Le bromure de strontium cristallise en aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool; l'eau, froide, dissout son poids de bromure anhydre, à 100° , deux fois et demie son poids. Il est employé comme succédané du bromure de potassium.

Iodure de strontium, $\text{SrI}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — L'iodure de strontium se prépare d'une manière analogue au bromure, en saturant l'acide iodhydrique par le carbonate de strontium. La préparation de l'acide iodhydrique étant un peu moins courante que celle de l'acide bromhydrique, on peut aussi traiter une solution d'iodure ferreux par le sulfure de strontium, obtenu lui-même en réduisant le sulfate par le charbon.

L'iodure de strontium se présente en masses cristallines jaunâtres, très solubles dans l'eau, très hygroscopiques. Il est utilisé comme succédané de l'iodure de potassium. On l'emploie parfois, associé au bromure de strontium dans la proportion $\text{SrBr}^2 \cdot 2\text{SrI}^2$.

Phosphate de strontium, $(\text{PO}^4)^2\text{Sr}^3$. — Le phosphate tristrontique, obtenu en précipitant une solution de phosphate disodique additionné de soude par une solution de chlorure de strontium, est une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Il a été proposé comme tonique; il serait plus efficace que le phosphate tricalcique.

L'*Acétate de strontium*, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Sr} + 1/2\text{H}^2\text{O}$, et le *Lactate de strontium*, $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Sr} + 3\text{H}^2\text{O}$, ont été proposés comme antihelminthiques. On les prépare en saturant les acides correspondants par le carbonate de strontium.

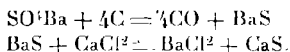
COMPOSÉS DU BARYUM

Les applications médicales des sels de baryum sont également très restreintes. La toxicité relativement grande de ces composés est en effet un grave inconvénient qui ne permet pas d'en étendre les usages.

Fluorure de baryum, BaF^2 . — Le fluorure de baryum, qui s'obtient en précipitant une solution de fluorure de sodium par une solution de chlorure de baryum, est une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Il est fortement antiseptique, mais il ne paraît pas employé.

Chlorure de baryum, $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Le sulfate de baryum naturel, ou barytine, peut être transformé en chlorure par calcination avec une quantité équimoléculaire de chlorure de calcium; ou mieux, en chauffant au four à réverbère un mélange de sulfate naturel (250 kilogrammes de SO^4Ba à 95 p. 100), de charbon pulvérisé (90 kilogrammes) et de chlorure de calcium (75 kilogrammes.)



Le sulfure de calcium étant beaucoup moins soluble que le chlorure de baryum, on sépare facilement ce dernier par cristallisation.

Le chlorure de baryum peut encore se préparer en décomposant le carbonate de baryte naturel par l'acide chlorhydrique.

Il forme des lamelles orthorhombiques, solubles dans 2,5 parties d'eau froide et dans 1,5 parties d'eau chaude.

Ce sel fut très employé contre la syphilis, les scrofules, les tumeurs blanches; mais sa toxicité le fit abandonner. On paraît aujourd'hui vouloir l'employer à nouveau, dans les affections cardiaques, comme succédané de la digitale, et contre les coliques des chevaux.

Bromure de baryum, $\text{BaBr}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en décomposant le bromure ferreux, en solution, par le baryte ou par le sulfure de baryum. Il forme des cristaux tabulaires incolores qui n'ont guère reçu d'autres applications pharmaceutiques que la pré-

paration de l'acide bromhydrique officinal, conformément aux indications du Codex.

Iodure de baryum, $BaI^2 + 2H^2O$. — Il s'obtient en traitant la solution d'iodure ferreux par la baryte, ou par le sulfure de baryum. On filtre, on évapore rapidement, on laisse cristalliser, on essore rapidement les cristaux et on les renferme de suite; ou bien on évapore à sec, on fond l'iodure et on le coule en plaques.

Cristallisé, il se présente en fines aiguilles déliquescentes. Il est parfois employé contre la scrofule.

Azotate de baryum, $(NO^3)^2Ba$. — Le nitrate de baryum, obtenu en dissolvant le carbonate de baryum dans l'acide nitrique, forme des cristaux octaédriques blancs, solubles dans l'eau. Il a été proposé comme succédané du chlorure de baryum.

CHAPITRE XI

COMPOSÉS DU MAGNÉSIUM

Les sels de magnésium sont très employés en médecine, soit que l'on utilise les propriétés du radical acide, soit que l'on utilise les propriétés laxatives de ces composés. Leur toxicité est très faible (elle est sensiblement la même que pour les sels de strontium), et leur prix de revient peu élevé.

SELS MINÉRAUX

Fluorure de magnésium, MgF^2 . — Le fluorure de magnésium, obtenu en précipitant une solution de

fluorure de sodium par une solution de chlorure ou de sulfate de magnésium, est une poudre blanche insoluble dans l'eau. Il a été recommandé comme antiseptique.

Chlorure de magnésium, $MgCl^2 + 6H^2O$. — Ce sel est retiré des mines de Stassfurt, où il existe abondamment à l'état de sels doubles (carnallite ou chlorure double de Mg et de K, tachydrile, chlorure double de Mg et de Ca, etc.). Ces produits sont lessivés pour en extraire le chlorure de magnésium plus soluble, et celui-ci est purifié par cristallisation.

Il existe aussi dans les eaux de la mer, on peut le retirer des marais salants, après en avoir séparé le sulfate de soude par une réfrigération suffisante.

L'industrie pharmaceutique se contente de purifier le produit commercial par un nombre suffisant de cristallisations.

Le chlorure de magnésium forme des prismes déliquescents, solubles dans la moitié de leur poids d'eau froide et dans le quart de leur poids d'eau bouillante. Chauffé, il fond à 115° , puis il perd de l'acide chlorhydrique et laisse de l'oxychlorure de magnésium; cette décomposition est déjà sensible par ébullition de sa solution concentrée; c'est la raison pour laquelle on ne peut pousser trop loin la distillation de l'eau de mer à bord des navires.

C'est un laxatif léger qui existe dans beaucoup d'eaux minérales, et qu'on fait entrer dans certaines formules d'eaux minérales artificielles.

Bromure de magnésium, $MgBr^2 + 6H^2O$. — Le

bromure de magnésium se trouve en grande quantité dans les mines de Stassfurt; il constitue la matière première de la préparation du brome. On peut se contenter de purifier ce sel naturel, ou bien le préparer en traitant le carbonate de magnésium par l'acide bromhydrique.

Il forme des cristaux incolores, solubles dans leur poids d'eau, fusibles à 165° , et se décomposant à une température plus élevée d'une manière analogue au chlorure. Il est peu usité, comme sédatif du système nerveux.

Iodure de magnésium, $MgI^2 + 8H^2O$. — On traite une solution de sulfate de magnésium par une quantité équimoléculaire d'iodure de baryum. On filtre le sulfate de baryte et on fait cristalliser l'iodure de magnésium.

Il peut aussi se préparer par union directe de l'iode et du magnésium; on reprend par l'eau et on fait cristalliser.

Il forme des cristaux fusibles à 45° , peu stables, très hygrométriques. On l'emploie parfois contre la syphilis et les rhumatismes chroniques.

Oxydes de magnésium. — 1^o *Magnésie*, MgO . — La magnésie s'obtient par la calcination du carbonate de magnésium appelé magnésie blanche des pharmaciens.

Ce carbonate de magnésium (c'est en réalité un hydrocarbonate) est réduit en poudre grossière; la poudre est introduite dans des creusets que l'on recouvre soigneusement et qu'on chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre. Les creusets étant assez petits, on les remplace souvent

par des *camions* en terre non vernissée que l'on réunit deux à deux, et qui peuvent contenir plus de substance; ou mieux, on se sert, comme l'a conseillé M. Vée¹, de vases en tôle de forme surbaissée, la décarbonatation peut s'y effectuer à la température la plus basse possible, c'est à dire vers 250°, ce qui permet d'obtenir un produit plus léger. L'aspect et la densité du produit, ainsi que ses propriétés dépendent en effet de la température de la calcination et aussi de la densité du carbonate calciné. Lorsque le carbonate a été précipité à une température de 60° environ on obtient la *Magnésie légère* dite aussi *Magnésie française*, pour la différencier de la *Magnésie anglaise* ou *Magnésie lourde*, obtenue par calcination du carbonate précipité à l'ébullition. Si la température de calcination est trop élevée, la densité de la magnésie s'élève, elle devient insoluble dans les acides et impropre aux usages pharmaceutiques. La décarbonatation est terminée quand une prise d'essai, délayée dans l'eau distillée, se dissout sans effervescence dans l'acide sulfurique dilué; si la solution n'est pas complète, c'est que le produit a été trop chauffé.

La magnésie est une poudre amorphe, blanche, sans odeur ni saveur, très peu soluble dans l'eau. Elle donne à la bouche une sensation plus ou moins désagréable due à l'absorption d'eau; aussi lui préfère-t on souvent l'*Hydrate de magnésie*, $Mg(OH)^2$, qui peut se préparer par simple ébullition de la magnésie anhydre avec 20 ou 30 parties d'eau; le produit est égoutté sur toile, puis séché à 50°; il renferme 31 p. 100 d'eau. Cet hydrate de magnésie, délayé dans l'eau, constitue le *Lait de magnésie*; il faut le conserver dans des flacons bien bouchés pour éviter la carbonatation.

La magnésie et l'hydrate de magnésie sont souvent employés à l'intérieur contre la constipation, la dyspepsie, la goutte, comme contrepoison des acides et de l'arsenic. Elle entre dans la potion à la magnésie (*Médecine blanche*), dans le chocolat purgatif à la magnésie, dans certaines poudres dentifrices, etc.

2° *Peroxyde de magnésium, Hopogan, MgO²*. — On le prépare très pur en mettant en contact la magnésie hydratée avec une solution d'eau oxygénée pure; suivant la proportion d'eau oxygénée que l'on emploie on obtient des mélanges en proportions variables de protoxyde MgO et de bioxyde MgO². Le *Perhydrol magnésique* de Merck² est une poudre blanche insoluble dans l'eau qui renferme de 15 à 25 p. 100 de peroxyde de magnésium et de 75 à 85 p. 100 de protoxyde.

Le procédé suivant fournit du peroxyde de magnésium un peu moins pur, mais il est plus économique; il consiste à faire réagir une solution de peroxyde de sodium contenant un sel de magnésium en présence d'un acide.

30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 25 p. 100 sont étendus avec 15 litres d'eau, puis additionnés en refroidissant énergiquement de 8 kilogrammes de peroxyde de sodium, jusqu'à neutralisation; on ajoute 22 kilogrammes d'une solution saturée de chlorure de magnésium, et on laisse couler graduellement, en refroidissant, dans 17 kilogrammes d'ammoniaque. On laisse quelque temps en repos, on filtre, on lave et on sèche aussi rapidement que possible; il est préférable de sécher dans le vide à la température ordinaire.

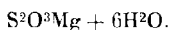
Le peroxyde de magnésium est une poudre blanche insoluble dans l'eau, qui au contact des acides même

faibles fournit de l'eau oxygénée. C'est un oxydant non caustique qui se recommande pour l'usage interne, comme désinfectant contre les processus anormaux de fermentation ayant pour siège l'estomac et l'intestin.

Chlorate de magnésium, $(\text{ClO}^3)^2\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par double décomposition entre le chlorate de potassium et le fluosilicate de magnésium. Après évaporation de la solution, il reste une masse feuilletée déliquescente.

Le chlorate de magnésium est soluble dans 0,8 p. 100 d'eau et dans l'alcool; il fond vers 40°. Sa saveur est amère. On l'a employé sous la forme de pommades à 20 p. 100 contre l'épithélium de la lèvre inférieure.

Hyposulfite de magnésium,



On peut l'obtenir en faisant bouillir le sulfite de magnésium avec la fleur de soufre, ou bien, par double décomposition entre l'hyposulfite de calcium (ou mieux de baryum) et le sulfate de magnésium.

Il forme des prismes rectangulaires limpides, solubles dans l'eau. Il possède des propriétés antiseptiques.

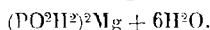
Sulfite de magnésium, $\text{SO}^3\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on fait passer un excès de gaz sulfureux dans un lait de magnésie, celle-ci se transforme en sulfite qui se dissout à la faveur de l'excès de gaz sulfureux. Il suffit ensuite de faire bouillir la solution pour que le sulfite se dépose sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

Le sulfite de magnésium se dissout dans 20 parties d'eau froide, il a une saveur terreuse avec un arrière-goût sulfureux. Ses propriétés antiseptiques l'ont fait proposer comme succédané du sulfite de soude.

Sulfate de magnésium, $\text{SO}^4\text{Mg.} + 7\text{H}^2\text{O}$, *Sel d'Angleterre, Sel de Sedlitz, Sel d'Epsom*. — Le sulfate de magnésium existe dans les eaux de la mer; il se rencontre aussi dans les gisements salins provenant de l'évaporation des mers antédiluviennes, dans un grand nombre d'eaux minérales qui lui doivent leurs propriétés laxatives (Eaux de Sedlitz, d'Epsom, de Pullna, d'Hunyadi Janos).

On pourrait le retirer des marais salants, mais la purification en est assez laborieuse. Le plus souvent, on traite la dolomie, ou carbonate double de magnésium et de calcium, par l'acide sulfurique; on filtre le sulfate de chaux insoluble, on se débarrasse des petites quantités de fer et d'alumine que peut renfermer la dolomie, par un petit excès de chaux, et après une nouvelle filtration on amène le sulfate de magnésium à cristallisation. La dolomie peut être avantageusement remplacée par le carbonate de magnésium naturel, mais celui ci est moins abondant.

Le sulfate de magnésium forme des prismes rhomboïdaux droits, légèrement efflorescents dans l'air sec. Il se dissout dans 1,5 parties d'eau à la température ordinaire, et dans moins de son poids d'eau bouillante. Sa saveur est amère et salée. C'est un des purgatifs les plus employés, chez l'homme et chez les animaux. Il entre dans la préparation du *Petit lait de Weiss*; il forme la base de l'*Eau saline purgative* du Codex (eau de Sedlitz artificielle).

Hypophosphite de magnésium,

On peut l'obtenir en faisant réagir l'oxalate de magnésium sur l'hypophosphite de calcium. Il est préférable de traiter le sulfate de magnésium par l'hypophosphite de baryum; ce dernier se prépare facilement, d'une manière analogue à l'hypophosphite de calcium, par ébullition du phosphore avec la baryte jusqu'à dissolution.

Il forme des cristaux blancs solubles dans l'eau. Ses propriétés stimulantes l'ont fait proposer comme succédané de l'hypophosphite de calcium.

Phosphite de magnésium, $\text{PO}^3\text{HMg} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Par évaporation de la solution obtenue en neutralisant l'acide phosphoreux dilué, au moyen de magnésie, on obtient des croûtes cristallines de phosphite de magnésium.

Ce sel est soluble dans 400 parties d'eau. C'est un stimulant qui a été proposé comme succédané du phosphite de calcium.

Phosphates de magnésium. — Le *Phosphate monomagnésien*, $(\text{PO}^4)^2\text{MgH}^4$, s'obtient par dissolution d'une molécule de magnésie dans deux molécules d'acide phosphorique dilué en léger excès; on concentre à une température inférieure à 60° pour faire cristalliser.

Il forme une poudre cristalline blanche soluble dans l'eau, qui a été recommandée comme laxatif. Les autres phosphates de magnésie n'ont pas reçu d'applications.

Carbonate de magnésium. — Le carbonate de magnésium officinal est un *Hydrocarbonate de magnésium*, $5\text{CO}^3\text{Mg}, 2\text{Mg}(\text{OH})^2 + 7\text{H}^2\text{O}$, qui s'obtient en précipitant une solution bouillante de sulfate de magnésium par une solution de carbonate de soude. En même temps que l'hydrocarbonate se précipite, il y a dégagement d'acide carbonique; aussi faut-il n'ajouter le carbonate de soude que par petites portions. On laisse déposer le précipité, on décante les eaux-mères qui renferment du sulfate de soude et qui sont évaporées pour faire cristalliser ce dernier; puis on lave par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par les sels de baryum. Le précipité est égoutté sur de grandes toiles, puis découpé en pains et séchés. On pourrait aussi laver ce précipité d'hydrocarbonate de magnésium sur essoreuse, ce qui réaliserait une économie d'eau distillée et de temps notables, mais ce procédé a l'inconvénient de tasser le précipité et de changer par suite l'aspect sous lequel le client est habitué à voir le produit, ce qui souvent est un grave inconvénient.

Lorsque la précipitation du carbonate est faite vers 60° , le dégagement de l'acide carbonique n'est pas total, il reste en solution un peu de bicarbonate de magnésium; mais le produit obtenu est plus léger que le précédent. On le lave de même, et on le découpe en pains après l'avoir égoutté. Les pains de magnésium sont séchés par la chaleur perdue du four qui sert à calciner d'autres portions de carbonate pour les transformer en magnésium.

L'hydrocarbonate de magnésium se présente sous la forme de pains blancs dits *lourds* ou *légers* suivant qu'ils proviennent d'une précipitation à l'ébullition ou

à 60° ; ou bien, sous la forme d'une poudre blanche légère soluble dans 2500 parties d'eau froide environ, plus soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique.

Il est employé comme purgatif à une dose double de celle de la magnésie calcinée. Il sert à préparer la *Limonade purgative*, les *Tablettes de magnésie* du Codex.

Borate de magnésium, $(\text{BoO}^2)^2\text{Mg} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on chauffe un mélange de borax et de sulfate de magnésium et qu'on abandonne pendant longtemps la liqueur claire à une température voisine de 0°, on obtient des aiguilles de métaborate de magnésium.

Ce composé a été proposé comme antiseptique sous le nom d'*Antifungine*, pour la conservation des aliments.

SELS ORGANIQUES

Ils se préparent généralement en saturant l'acide correspondant par l'hydrocarbonate de magnésie.

Acétate de magnésium, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Mg} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Il forme des cristaux incolores déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est un laxatif léger, proposé comme succédané du citrate de magnésium.

Valérianate de magnésium, $(\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2)^2\text{Mg}$. — C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau, et dans l'alcool chaud. Il est peu employé.

Lactate de magnésium, $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Il forme des cristaux blancs, solubles dans 30 parties d'eau. On l'emploie parfois comme laxatif léger, seul ou

mélangé de phosphate de magnésium soluble dans la proportion de 45 p. 100 de lactate de magnésium. Ce mélange est connu sous le nom de *Lactophosphate de magnésium*. On le prépare d'une manière analogue au lactophosphate de calcium, en dissolvant le lactate de magnésium dans une solution d'acide phosphorique.

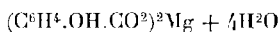
Citrate de magnésium, $(C^6H^3O^7)^2Mg^3 + 14H^2O$.— C'est une masse confusément cristalline, blanche, de saveur presque nulle, soluble dans deux parties d'eau. C'est un laxatif léger.

On emploie de préférence la solution du *Citrate acide*, $C^6H^3O^7MgH$, qui constitue la *Limonade purgative* au citrate de magnésic.

Le mélange de citrate de magnésium et de borate de magnésium est utilisé contre la goutte, les rhumatismes et pour la dissolution des calculs urinaires, sous le nom de *Borocitrate de magnésium*.

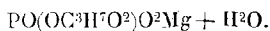
Benzoate de magnésium, $(C^6H^5CO^2)^2Mg$.— C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau. Il a été proposé comme antiseptique et antiarthritique.

Salicylate de magnésium,



C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau. Il a été proposé comme antiseptique intestinal, dans les cas de dysenterie.

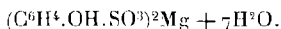
Glycérophosphate de magnésium,



On le prépare d'une manière analogue au glycéro phosphate de calcium en saturant le mélange étherifié par l'hydrocarbonate de magnésium et la magnésie précipitée.

C'est une poudre blanche soluble dans l'eau, dont les propriétés se rapprochent des propriétés du sel de chaux. Il est employé comme succédané de ce dernier.

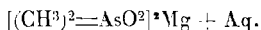
Phénolsulfonate de magnésium,



On l'obtient par double décomposition entre le phénolsulfonate de calcium, ou mieux de baryum, et le sulfate de magnésium.

Il forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau. Il a été proposé comme laxatif en même temps que comme antiseptique intestinal.

Cacodylate de magnésium,



On le prépare en saturant, par la magnésie, l'acide cacodylique, préparé ainsi qu'il a été dit à propos du cacodylate de soude.

C'est une poudre blanche soluble dans l'eau. On l'emploie comme succédané des arséniates alcalins,

CHAPITRE XII

COMPOSÉS DU ZINC ET DU CADMIUM

I. — COMPOSÉS DU ZINC

Le nombre des composés zinciques utilisés en thérapeutique s'est notablement accru depuis quelques années. Leur toxicité relativement peu élevée permet de les employer aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur. Ce sont en général des antiseptiques assez recherchés, qui sont en même temps doués de propriétés astringentes et caustiques plus ou moins prononcées.

SELS MINÉRAUX

Chlorure de zinc, $ZnCl^2$, *Beurre de zinc*. -- On le prépare en attaquant le zinc par l'acide chlorhydrique. Lorsque la solution obtenue contient du fer, on le transforme en sel ferrique au moyen d'un peu de chlore, et on ajoute un peu d'oxyde de zinc pour le précipiter. On filtre et on fait cristalliser. Mais, le plus souvent, on évapore à sec, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, car le chlorure de zinc, de même que le chlorure de magnésium, peut être décomposé par ébullition de sa solution concentrée avec formation d'oxychlorure de zinc. Le produit est ensuite fondu et coulé en plaques. Il faut le renfermer aussitôt dans des flacons bien bouchés, car il est très hygroscopique.

Il est difficile d'éviter complètement la formation d'oxychlorure pendant l'évaporation à sec et la fusion;

aussi le produit commercial renferme-t-il toujours un peu d'oxychlorure. La présence de ce dernier est du reste sans inconvénient, car il est soluble et son action est très voisine de celle du chlorure.

Le chlorure de zinc fondu forme des masses blanches, d'un aspect gras, très solubles dans l'eau. Il est très caustique. Cristallisé, il se présente en aiguilles blanches déliquescentes, avec de l'eau de cristallisation dont la proportion peut varier de 1 à 5 molécules.

Il est souvent employé comme caustique, généralement associé avec des substances comme la farine, l'amidon et la glycérine, etc., qui le rendent plus facile à manier en atténuant sa déliquescence. Il sert en outre comme antiseptique pour l'injection des cadavres et des bois. Il constitue la base de la *Pâte de Canquoin*, de la *Rotterine* (antiseptique de Rotter), de la *Liquueur désinfectante de Burnett*, etc.

La propriété que possède le chlorure de zinc de dissoudre l'oxyde de zinc pour donner des *oxychlorures* qui, en se solidifiant, acquièrent une grande dureté, l'a fait employer à la confection des mastics dentaires. On prend par exemple : 3 parties d'oxyde de zinc, 1 partie de verre porphyrisé, 1 partie de borax dissous dans très peu d'eau et 50 grammes d'une solution de chlorure de zinc de densité 1,5 à 1,6. Mais la solidification de ces mastics est accompagnée d'un gonflement considérable qui souvent fait éclater les dents ; aussi sont-ils à peu près abandonnés. En ophtalmologie, on emploie parfois, sous le nom de *Toluidine bleue*, le chlorure double de zinc et du bleu de toluidine ($C^{15}H^{16}N^3$, HCl),

Bromure de zinc, $ZnBr^2$. — Il s'obtient par

l'action du brome sur le zinc en présence de l'eau.

Le bromure de zinc fondu est en masses blanches très déliquescentes et caustiques. Il est fort peu employé. La solution très diluée a été proposée contre l'épilepsie.

Iodure de zinc, ZnI^2 . — On l'obtient par l'action de l'iode sur le zinc. C'est une masse blanche, déliquescente, caustique. Il est utilisé comme antiseptique dans les cas de scrofule, de syphilis, etc...

Cyanure de zinc, $Zn(CN)^2$. — On le prépare en précipitant la solution d'un sel de zinc par le cyanure de potassium.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les solutions des cyanures alcalins. Il est employé contre l'épilepsie, dans les maladies de cœur, sur lesquelles il agit d'une manière analogue à la digitale.

Il se dissout dans la solution aqueuse de cyanure de potassium pour former un *Cyanure double de zinc et de potassium*, $2KCN, Zn(CN)^2$, qui possède les propriétés de l'acide cyanhydrique et sert parfois comme succédané de ce dernier.

Oxydes de zinc. — 1° *Protoxyde de zinc, ZnO , Laine philosophique.* — L'oxyde de zinc se prépare en grandes quantités par simple combustion du zinc. La description détaillée de ce procédé se trouvera dans le livre sur l'industrie des couleurs minérales. Le produit ainsi obtenu n'est pas très pur et retient souvent de l'arsenic.

Il est préférable de préparer l'oxyde de zinc pharma-

centique en grillant le sous-carbonate de zinc, précipité par addition de carbonate de soude à une solution de sulfate de zinc exempt de fer. On maintient la masse au rouge sombre jusqu'à ce que cet oxyde se dissolve sans effervescence dans l'acide sulfurique.

L'oxyde de zinc est une poudre, blanche à froid, jaune à chaud, insoluble dans l'eau. Lorsqu'il provient de la combustion du zinc, il est plus léger que s'il résulte de la calcination du carbonate. Il sert à la confection des pommades destinées à favoriser la cicatrisation des plaies. On l'utilise aussi à l'intérieur comme sédatif du système nerveux.

2° *Peroxyde de zinc*, ZnO^2 , *Ektogan*. — On le prépare en traitant la solution d'un sel de zinc par le bioxyde de sodium ; ou, ce qui, suivant certains auteurs, est préférable, en triturant l'oxyde de zinc précipité avec du bioxyde de sodium et lavant à l'eau. On l'obtient plus pur par le contact de l'oxyde de zinc avec l'eau oxygénée.

Le peroxyde de zinc est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Avec les acides, il fournit du peroxyde d'hydrogène qui détermine l'action désinfectante et antibactérielle de ce produit. C'est un excellent antiseptique dépourvu de propriétés irritantes qui conviendrait particulièrement pour le traitement des maladies cutanées, des brûlures, des plaies ulcéreuses et pour les tamponnements vaginaux. Le *Perhydrol zincique* de Merck renferme 50 p. 100 de peroxyde de zinc, ZnO^2 , et 50 p. 100 de protoxyde, ZnO .

Sulfhydrate de zinc, $Zn(SH)^2$. — Ce composé, qui résulte de la précipitation d'un sel de zinc par la

solution d'un sulfhydrate alcalin, a été proposé contre les maladies de peau. Il doit être utilisé à l'état humide, car par dessiccation il se décompose en sulfure ZnS et hydrogène sulfuré.

Sulfite de zinc, $SO^3Zn + 2H^2O$. — On traite l'oxyde de zinc par une solution aqueuse de gaz sulfureux et on fait cristalliser la liqueur obtenue.

Le sulfite de zinc forme une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. Au contact de l'air il s'oxyde et se transforme peu à peu en sulfate. Il est employé comme antiseptique.

Sulfate de zinc, $SO^4Zn + 7H^2O$; *Vitriol blanc*, *Couperose blanche*. — On peut le préparer en dissolvant dans l'acide sulfurique l'oxyde de zinc provenant du grillage de la blende; mais le produit obtenu est très impur. Pour le purifier, on traite d'abord la solution, légèrement acidulée par l'acide sulfurique, par un courant d'hydrogène sulfuré, ce qui permet d'éliminer à l'état de sulfures, l'arsenic, l'étain, le plomb, le cuivre et la presque totalité du cadmium. On peroxyde le fer par un peu d'hypochlorite et on le précipite par l'hydrocarbonate de zinc qui enlève aussi le nickel et le manganèse s'il y en a. On filtre, on concentre ($D=1,45$) et on fait cristalliser le sulfate de zinc.

Pour obtenir un produit rigoureusement pur, il est préférable d'attaquer le zinc pur en grenailles (200 parties) par l'acide sulfurique pur (250 parties d'acide étendu de 1500 parties d'eau); on ajoute une ou deux gouttes d'une solution diluée de chlorure de platine pour amorcer l'attaque, car le zinc pur n'est que difficilement atta-

qué par l'acide sulfurique pur. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on filtre et on fait cristalliser.

Le sulfate de zinc cristallise en prismes rhomboïdaux droits, isomorphes avec le sulfate de magnésie; il est très soluble dans l'eau, 100 parties en dissolvent 138 parties à 10° et 653 parties à 100°. Il possède une saveur styptique. Il est toxique; comme antidote (ainsi que pour les autres sels de zinc), on administre du lait ou du tannin.

Il est très employé, surtout pour l'usage externe, à la fabrication des collyres. C'est un astringent légèrement caustique; il possède des propriétés antiseptiques très accentuées. A l'intérieur, il sert parfois comme émétique et antispasmodique, à faible dose, car il ne faut pas oublier qu'il est toxique.

Azotate de zinc, $(\text{NO}^3)^2\text{Zn} + 6\text{H}^2\text{O}$. — On dissout l'oxyde de zinc, ou le carbonate, dans l'acide nitrique et on fait cristalliser.

Il forme des prismes fusibles à 36°5, très solubles dans l'eau (1 partie dans 0,9 partie d'eau). C'est un caustique, peu utilisé.

Hypophosphite de zinc, $(\text{PO}^2\text{H}^2)^2\text{Zn} + \text{H}^2\text{O}$. — Il peut s'obtenir en traitant le zinc par une solution aqueuse d'acide hypophosphoreux. Il est plus commode de le préparer par double décomposition entre l'hypophosphite de baryum et le sulfate de zinc; on filtre le sulfate de baryte et on fait cristalliser.

L'hypophosphite de zinc forme des cristaux incolores, hygroscopiques. Il est antiseptique, astringent et antispasmodique.

Phosphate de zinc, $(\text{PO}^4)^2\text{Zn}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$. — On le

prépare en précipitant une solution de sulfate ou de chlorure de zinc par une solution de phosphate trisodique, on lave, on égoutte sur toile et on sèche.

Le phosphate de zinc est une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau. Il a été recommandé contre l'épilepsie et les maladies nerveuses.

Carbonate de zinc. — *L'Hydrocarbonate de zinc*, $2\text{CO}^3\text{Zn} + 3\text{Zn}(\text{OH})^2$, obtenu en précipitant une solution de sulfate ou de chlorure de zinc par le carbonate de soude, est une poudre blanche, très peu usitée en médecine. Il entre dans la composition de certains cosmétiques.

Borate de zinc. — Le précipité de borate de zinc, obtenu par addition de borax à la solution d'un sel de zinc, constitue, après lavage et dessiccation, une poudre amorphe blanche. Il est employé, en nature ou en pommades, pour les pansements, comme succédané de l'oxyde de zinc, contre l'eczéma.

Permanganate de zinc, $(\text{MnO}^4)^2\text{Zn} + 2\text{H}^2\text{O}$. — On prépare tout d'abord une solution d'acide permanganique, par électrolyse d'une solution de permanganate de potassium (voyez p. 205), et on sature cet acide par l'oxyde de zinc.

Le permanganate de zinc forme des cristaux presque noirs semblables au permanganate de potassium, solubles dans l'eau. Il est employé comme antiseptique.

SELS ORGANIQUES

La plupart s'obtiennent en saturant l'acide correspondant par l'oxyde de zinc.

Formiate de zinc, $(\text{H}.\text{CO}^2)^2\text{Zn} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se présente en cristaux blancs, solubles dans l'eau. Il est employé comme astringent et antiseptique; c'est un succédané de l'acétate de zinc; son action est un peu plus énergique.

Acétate de zinc, $(\text{CII}^3-\text{CO}^2)^2\text{Zn} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise en lamelles blanches, nacrées, efflorescentes, très solubles dans l'eau, d'une saveur styptique.

Il est fréquemment employé, en injections et en collyres; il constitue la base de l'*Injection de Ricord*. Il peut aussi être utilisé comme émétique.

Valérianate de zinc, $(\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2)^2\text{Zn} + \text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise en lamelles blanches, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Il est employé comme antispasmodique.

Stéarate de zinc, $(\text{C}^{18}\text{H}^{35}\text{O}^2)^2\text{Zn}$. — Il forme une poudre blanche, insoluble dans les solvants usuels. C'est un antiseptique et un astringent non caustique, spécialement recommandé pour le pansement des brûlures.

Oléate de zinc, $(\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{O}^2)^2\text{Zn}$. — C'est une poudre blanche, soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther. Mélangé avec son poids de paraffine, il est employé comme succédané des pommades à l'oxyde de zinc.

Lactate de zinc, $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Zn} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Il forme des cristaux blancs, solubles dans 6 parties d'eau bouillante. Il est employé, dans les préparations zinciques, comme succédané de l'oxyde de zinc; il a été recommandé contre l'épilepsie.

Le *Lactophosphate de zinc* est un mélange de lactate de zinc et de phosphate de zinc, qui remplace parfois le lactate de zinc.

Citrate de zinc, $(C^6H^5O^7)^2Zn^3 + 2H^2O$. — C'est une poudre amorphe, blanche, peu soluble dans l'eau, proposée contre l'épilepsie.

Phénate de zinc. — C'est une poudre blanche, en partie soluble dans l'eau. Il est employé comme antiseptique contre les maladies de peau.

Salicylate de zinc, $(C^6H^4.OH.CO^2)^2Zn + 3H^2O$. — Il cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé comme antiseptique contre les maladies de peau, et aussi à l'intérieur comme succédané du valérianate de zinc.

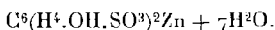
Gallate de zinc. — C'est une poudre grise, insoluble dans les solvants usuels. Il renferme 44 p. 100 d'oxyde de zinc et 56 p. 100 d'acide gallique.

On le prépare en chauffant les composants au bain-marie en présence d'eau. C'est un antiseptique et un astringent, employé, à l'extérieur, contre l'eczéma et pour les pansements, à l'intérieur, contre les fermentations intestinales.

Tanate de zinc, *Sel de Barnit*. — Il se prépare en chauffant au bain-marie 1 partie d'oxyde de zinc précipité avec 4 parties de tanin et 20 parties d'eau. On obtient ainsi une poudre grisâtre, de composition variable, se rapprochant en général de $(C^7H^{16}O^{17})^2Zn^3$, insoluble dans l'eau.

Le tanate de zinc est employé à l'intérieur, comme astringent.

Phénolsulfonate de zinc,



On l'obtient par double décomposition entre le phénolsulfonate de calcium, ou mieux de baryum, et le sulfate de zinc.

Il cristallise en prismes solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est utilisé comme antiseptique et astringent. Il constitue la base de la *Bouillie lyonnaise*, employée contre l'oïdium.

II. — COMPOSÉS DE CADMIUM

Les propriétés physiologiques des sels de cadmium sont assez voisines de celles des composés correspondants du zinc. Mais leur toxicité et leur prix de revient sont plus élevés; aussi n'ont-ils reçu que peu ou pas d'applications médicales. Cependant, dans certains cas, leur action plus énergique les fait préférer aux sels de zinc.

Iodure de cadmium, CdI². — On le prépare par union directe de l'iode et du cadmium; il suffit de mettre en présence 1 partie de cadmium et 2,5 parties d'iode et 10 parties d'eau; on filtre, on évapore et on fait cristalliser. On pourrait aussi réaliser la double décomposition entre l'iodure de baryum et le sulfate de cadmium.

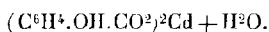
Il forme des houppes blanches solubles dans l'eau. C'est un antiseptique et un résolutif, employé contre la

scrofule, et en pommades, contre les maladies de la peau.

Sulfate de cadmium, $\text{SO}^4\text{Cd} + 4\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en attaquant le cadmium par l'acide sulfurique, puis on fait cristalliser, après avoir purifié la solution de la même façon que dans le cas du sulfate de zinc.

Il forme des prismes rectangulaires, solubles dans un peu moins de deux parties d'eau. Il est astringent, émétique et antiseptique à la manière du sulfate de zinc, mais avec une énergie notablement supérieure. Il est employé, à l'extérieur, contre les maladies des yeux, et plus rarement à l'intérieur, contre la syphilis et les rhumatismes.

Salicylate de cadmium,



On commence par préparer de l'oxyde de cadmium hydraté en précipitant une solution de sulfate de cadmium au moyen d'ammoniaque, non en excès, car l'oxyde de cadmium est soluble dans l'ammoniaque. Ensuite, on chauffe au bain-marie une quantité de cet oxyde à l'état pâteux, qui correspond à une molécule, avec deux molécules d'acide salicylique et une assez grande quantité d'eau; l'oxyde de cadmium se dissout et le salicylate cristallise par refroidissement.

Il forme des aiguilles blanches solubles dans l'eau. Il est employé, comme succédané du sulfate, contre les maladies des yeux.

Valérianate de cadmium, $(\text{C}^8\text{H}^9\text{O}^2)^2\text{Cd}$. — Le

valérianate de cadmium, obtenu de manière analogue au salicylate, par l'action de l'acide valérianique sur l'oxyde de cadmium hydraté, forme des lamelles incolores solubles dans l'eau.

Il a été préconisé comme antispasmodique.

CHAPITRE XIII

COMPOSÉS DU MANGANÈSE, DU NICKEL ET DU COLBALT

COMPOSÉS DU MANGANÈSE

La facilité avec laquelle les sels de manganèse, ainsi que les sels de fer, passent par différents degrés d'oxydation, rapprochée de leur présence dans l'organisme, a fait penser à les utiliser comme transporteurs d'oxygène. Un certain nombre ont reçu des applications comme toniques, succédanés des sels de fer.

Chlorure de manganèse, $MnCl^2 + 4H^2O$. — Il se retire des résidus de la fabrication du chlore. Les liqueurs sont évaporées à sec pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique et calcinées pour décomposer les chlorures de fer et d'aluminium. On reprend par l'eau et on traite par l'hydrogène sulfuré qui précipite à l'état de sulfures, le plomb, le cuivre, et partiellement le colbalt et le nickel s'il s'en trouve; on filtre et on fait cristalliser à plusieurs reprises afin d'achever la purification.

Le chlorure de manganèse forme des cristaux rosés, déliquescents, très solubles dans l'eau (100 parties d'eau en dissolvent 6/4 parties à la température ordinaire). Sa

saveur est astringente. Il est employé contre la chlorose ; en gargarismes, contre les affections syphilitiques de la bouche.

Iodure de manganèse, MnI^2 . — On l'obtient par double décomposition entre l'iodure de baryum et le sulfate de manganèse.

C'est une masse cristalline, brun jaunâtre, soluble dans l'eau. Il est utilisé comme tonique et antiseptique.

Oxyde de manganèse. — Le *Protoxyde de manganèse*, MnO , qui se prépare en réduisant le bioxyde MnO^2 par l'hydrogène, est une poudre verdâtre. Il a été proposé comme tonique, dans la chlorose et l'anémie.

Sulfite de manganèse, SO^3Mn . — Il s'obtient par l'action du gaz sulfureux sur le carbonate manganéux en suspension dans l'eau ; ou plus facilement, en précipitant, à froid, une solution acétique de sulfate de manganèse par le sulfite de soude.

C'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau chargée de gaz sulfureux. C'est un tonique et un antiseptique. Il a encore été préconisé contre la diarrhée.

Sulfate de manganèse, $SO^4Mn + 4H^3O$. — On attaque le bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique, à une température voisine du point d'ébullition de ce dernier. Il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate de protoxyde presque toujours mélangé de sulfate de sesquioxyde. Pour réduire ce dernier, on fait passer dans la solution un courant de gaz sulfureux jusqu'à refus, à l'ébullition. On ajoute un peu d'acide azotique

afin de peroxyder le fer et on évapore à sec. On étend d'eau et on ajoute du carbonate de chaux qui précipite le fer et qui neutralise l'excès d'acide sulfurique. On filtre et on évapore jusqu'à une densité de 1,44 pour faire cristalliser.

Le bioxyde de manganèse pourrait aussi être transformé en sulfate par calcination avec son poids de sulfate ferreux cristallisé. Il suffit ensuite de reprendre la masse par l'eau et de faire cristalliser.

Le sulfate de manganèse cristallise en prismes orthorhombiques de couleur rosée, qui présentent un maximum de solubilité vers 75°; à la température ordinaire il se dissout dans 0,8 partie d'eau.

Il est employé comme succédané du sulfate de fer, contre la chlorose, l'anémie, l'arthritisme. A dose élevée, c'est un purgatif énergique. Il se rencontre dans plusieurs eaux minérales ferrugineuses.

Hypophosphite de manganèse, $(\text{PO}^2\text{H}^2)^2\text{Mn} + \text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient par double décomposition entre l'hypophosphite de baryum et le sulfate de manganèse, ou encore, entre l'hypophosphite de calcium et l'oxalate de manganèse.

Il forme des cristaux rosés solubles dans l'eau. Il est employé comme tonique.

Phosphate de manganèse, $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$. — C'est une poudre rougeâtre obtenue par la précipitation d'une solution de sulfate ou de chlorure de manganèse au moyen du phosphate trisodique. C'est un tonique.

Arséniate de manganèse, AsO^4HMn . — On pré-

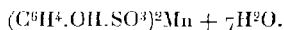
cipite une solution de chlorure de manganèse ou de sulfate par l'arséniate disodique. On lave et on sèche.

C'est une poudre rougeâtre très peu soluble dans l'eau, employée contre l'anémie.

Lactate de manganèse, $(C^3H^5O^3)^2Mn + 3H^2O$.
— L'oxyde de manganèse hydraté, précipité de la solution de chlorure par la soude et lavé à l'eau bouillie, est dissous dans l'acide lactique. Par évaporation, le lactate se dépose en croûtes rougeâtres, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé comme tonique, seul ou mélangé de 38 p. 100 de phosphate de manganèse (*Lactophosphate de manganèse*).

Citrate de manganèse, $C^6H^5O^7MnII$. — C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau, employée comme tonique et astringent.

Phénolsulfonate de manganèse,



On l'obtient par double décomposition entre le phénolsulfonate de baryum et le sulfate de manganèse. Il forme des cristaux roses, solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est un tonique et un antiseptique.

COMPOSÉS DU NICKEL ET DU COBALT

Les sels de cobalt et de nickel ne sont pour ainsi dire pas usités en pharmacie. Nous indiquerons les modes d'obtention de quelques sels de nickel dont on a proposé l'emploi. Quant aux sels de cobalt, dont les pro-

riétés sont voisines, mais qui sont plus coûteux, ils n'ont aucune application pharmaceutique; rappelons cependant que le *Nitrate* pourrait être utilisé comme antidote de l'acide cyanhydrique et que le *Nitrite double de potassium et de cobalt* (1) a été proposé comme antispasmodique.

Chlorure de nickel, $\text{NiCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient en attaquant le nickel par l'acide chlorhydrique. Après cristallisation il forme des prismes monocliniques verts. Il est antiseptique, mais il n'est pas employé.

Bromure de nickel, NiBr^2 . — On fait passer des vapeurs de brome sur le nickel, dans un tube de porcelaine. On obtient une poudre jaune soluble dans l'eau. Il est doué de propriétés sédatives et hypnotiques; il est parfois employé contre l'épilepsie et le manque de sommeil.

Sulfate de nickel, $\text{SO}^4\text{Ni} + 7\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en attaquant le nickel par l'acide sulfurique, et on fait cristalliser la solution. On obtient des prismes verts solubles dans 3 parties d'eau. C'est un tonique, un sédatif et un soporifique. Il est employé contre les migraines périodiques et persistantes. Son application la plus importante est son emploi pour le *nickelage*, à l'état de sulfate double de nickel et d'ammonium.

(1) Le nitrite de potassium et le cobalt, $(\text{NO}^2)^6\text{Co}^2\text{K}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$, s'obtient en précipitant la solution acétique d'un sel de cobalt par l'azotite de potassium, ou par un mélange d'azotite de soude et de chlorure de potassium.

CHAPITRE XIV

COMPOSÉS DE L'ALUMINIUM

Les sels d'aluminium sont en général doués de propriétés astringentes et antiseptiques. La médecine les utilise en nombre assez restreint. Les plus employés sont le sulfate et l'alun.

La fabrication de l'alumine et de ses sels devant faire, avec l'étude de l'aluminium, l'objet d'un ouvrage spécial, nous indiquerons seulement les applications médicales des principaux d'entre eux, et le mode d'obtention d'un certain nombre de sels peu importants qui sont préparés par l'industrie pharmaceutique.

Chlorure d'aluminium. — Le *Chlorure hydraté*, $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$, sert parfois contre l'ataxie locomotrice.

Alumine hydratée, $\text{Al}^2(\text{OH})^6$. — C'est une poudre amorphe blanche, légèrement astringente, employée contre les inflammations de la peau.

Sulfate d'aluminium, $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2 + 18\text{H}^2\text{O}$. — Il forme des cristaux blancs, solubles dans deux parties d'eau froide. Sa saveur est très astringente. Il tend à remplacer l'alun dans ses applications. Mais, à cause de sa réaction acide, on lui préfère le : *Sulfate basique d'alumine*, $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2, \text{Al}^2\text{O}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$, qui s'obtient très facilement en faisant dissoudre une molécule d'alumine hydratée, précipitée par l'ammoniaque d'un poids donné

de sulfate d'alumine, dans une solution contenant le même poids de sulfate d'alumine. On le conserve en solution ($D=1,25$). C'est un astringent très efficace et neutre au tournesol.

Aluns.— L'*Alun ordinaire*, ou *Sulfate double d'aluminium et de potassium*, $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2 + \text{SO}^4\text{K}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$, est un astringent très usité. Il est en outre antiseptique et hémostatique ; il entre dans l'*Eau hémostatique de Pagliari*. Il s'emploie surtout en lotions, injections, gargarismes, collyres. Il est rarement administré à l'intérieur, comme émétique, car il trouble profondément les fonctions digestives.

L'*Alun calciné*, obtenu en desséchant l'alun ordinaire jusqu'à la température de 250° environ, remplace parfois l'alun ordinaire. Il est plus caustique et plus astringent.

L'*Alun de soude*, $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2 + \text{SO}^4\text{Na}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$, est employé comme succédané de l'alun ordinaire.

L'*Alun d'ammoniaque*, $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2 + \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + 24\text{H}^2\text{O}$, remplace parfois l'alun ordinaire comme astringent et émétique ; il est en outre diurétique.

Borate d'aluminium. — Le borate d'aluminium n'est pas usité ; mais, par dissolution de ce sel dans une solution d'acide formique, on obtient un produit connu sous le nom de *Boroformiate d'aluminium*, qui se présente en cristaux blancs solubles dans l'eau. C'est un désinfectant et un astringent, recommandé en gargarismes dans les affections de la gorge chez les enfants.

Le borate d'aluminium s'obtient très facilement en précipitant une solution de sulfate d'alumine ou d'alun par le borax.

Silicate d'aluminium, $(\text{SiO}^3)^3\text{Al}^2$. — Le silicate d'aluminium a reçu quelques applications médicales sous sa forme naturelle qui est l'*Argile*.

L'argile blanche a été préconisée contre les diarrhées et les vomissements.

Acétate d'aluminium, $4\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}.\text{Al}^2\text{O}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$, *Lenicet*. — On l'obtient en précipitant une solution concentrée de sulfate d'alumine par un acétate alcalin, ou en saturant l'acide acétique par l'alumine précipitée. Suivant la température, on obtient un sel de composition différente, car l'acétate neutre d'aluminium, par ébullition avec l'eau, perd de l'acide acétique et laisse un acétate basique insoluble.

La solution d'acétate d'aluminium à 5 ou à 8 p. 100 a été proposée comme succédané de l'eau de Goulard qui est toxique. C'est un astringent et un antiseptique employé pour le pansement des affections cutanées humides.

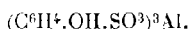
L'*Eston*, le *Formeston* et le *Subeston* sont des acétates basiques d'aluminium proposés comme succédanés du lenicet.

L'*Alsol*, ou acétotartrate d'aluminium, obtenu en neutralisant, par l'alumine, un mélange à molécules égales d'acides acétique et tartrique, forme des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau. C'est un désinfectant et un astringent énergique.

Salicylate d'aluminium, $(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}.\text{CO}^2)^3\text{Al}$, *Salumine*. — On précipite une solution de sulfate d'aluminium, par une solution de salicylate de sodium ; on lave et on sèche le précipité.

C'est une poudre d'un blanc rosé, insoluble dans l'eau, employée comme antiseptique nasal.

Phénolsulfonate d'aluminium, *Sozal*,



On l'obtient par double décomposition entre le sulfate d'aluminium et le phénolsulfonate de baryum.

C'est une poudre d'un blanc rosé, soluble dans l'eau. Il sert comme antiseptique.

Naphtolsulfonate d'aluminium, *Alumnol*,



Le naphtol (α ou β) est transformé en naphtolsulfonate de baryum, d'une manière analogue au phénol, (voy. p. 151). Le sel de baryum est ensuite décomposé par le sulfate d'aluminium.

L'alumnol est une poudre blanche, soluble dans l'eau. Il est employé comme antiseptique et astringent.

Le *Zinol* est un mélange de 4 parties d'alumnol et de 1 partie d'acétate de zinc. C'est un bactéricide et un astringent.

CHAPITRE XV

COMPOSÉS DU FER

Le fer et ses composés sont depuis longtemps utilisés en médecine, comme toniques. Après avoir introduit dans l'organisme le fer sous la forme de métal, on a

cherché à remplacer ce dernier par divers composés solubles, pensant qu'il serait ainsi plus facilement assimilable. Les sels de fer sont en outre doués de propriétés astringentes et hémostatiques.

Nous avons vu que les sels de manganèse sont utilisés comme succédanés des sels de fer ; on utilise également des sels doubles de fer de manganèse ou de simples mélanges.

L'importance des ferrugineux est du reste bien connue, et fait comprendre l'importance prise par la fabrication des composés du fer utilisés en médecine.

SÈLS MINÉRAUX

Fer. — Nous ne décrivons pas ici l'extraction du fer de ses minerais ; les détails de cette opération se trouveront dans l'ouvrage sur la métallurgie du fer. Nous indiquerons seulement le mode d'obtention de ses formes pharmaceutiques. La plus importante est celle qui est connue sous le nom de *Fer réduit*.

Le *Fer réduit* se prépare en réduisant le sesquioxyde de fer par l'hydrogène. Le sesquioxyde de fer s'obtient en précipitant une solution de perchlorure de fer par l'ammoniaque. L'hydrogène, préparé en attaquant le fer par l'acide chlorhydrique, doit être purifié avec soin, et surtout être exempt d'hydrogènes sulfuré et arsénié ; on le purifie, soit en le faisant passer dans une solution aqueuse de permanganate de potassium acidulée par l'acide sulfurique, ou d'acide chromique, soit en le faisant passer sur une colonne de cuivre chauffée au rouge. Cet hydrogène est séché sur l'acide sulfurique ; il passe ensuite sur l'oxyde de fer chauffé au rouge sombre

dans des cylindres en fer. Il faut avoir soin de maintenir la température aux environs du rouge sombre, car à une température inférieure, le produit est pyrophorique et d'un maniement difficile; si la température atteint le rouge vif, le fer réduit est trop aggloméré et devient peu attaquable par les liquides de l'économie. Quand la vapeur d'eau cesse de se dégager à l'extrémité de l'appareil, c'est que la réduction est terminée; on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

Le fer réduit doit être en poudre grise et non pas noire; lorsqu'il est noir, cela peut tenir à la présence d'un peu de protoxyde FeO , par suite d'une température de réduction insuffisante, ou bien encore à la présence d'un peu de sulfure par suite d'une purification insuffisante de l'hydrogène. Il doit se dissoudre dans les acides en dégageant de l'hydrogène pur. On le conserve à l'abri de l'air et dans des flacons bien secs.

Le *Fer Quevenne* est du fer réduit qui renferme environ 91 p. 100 de fer métal.

M. Collas¹ a proposé de préparer le fer réduit par l'électrolyse d'une solution de chlorure ferreux de densité 1,30. Les électrodes employées sont en acier, le fer réduit se dépose sur l'électrode négative, on le sèche rapidement et on le porphyrise.

Le fer ainsi préparé est d'un gris plus clair que le fer réduit par l'hydrogène. Il est très pur et ne retient que de petites quantités d'hydrogène occlus.

La *Limaille de fer* remplace parfois le fer réduit. Elle doit provenir d'un métal sensiblement pur. Mais sous cette forme le fer n'est pas aussi finement divisé que le fer réduit, qui doit toujours lui être préféré.

Le *Fer Henry*, proposé en Allemagne pour remplacer

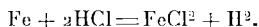
le fer réduit, provient de la calcination de l'acétate de fer. On évite ainsi la réduction de l'oxyde de fer qui est une opération un peu longue et un peu délicate. Le produit ainsi préparé est plus noir que le fer réduit par l'hydrogène, et est toujours mélangé de protoxyde de fer.

Sous toutes ces formes, le fer est employé comme tonique et reconstituant.

Fluorure ferreux, FeF^2 . — On dissout le fer dans un acide fluorhydrique de densité 1,07; la solution évaporée fournit des prismes verts, $\text{FeF}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. Ces derniers desséchés à l'abri de l'air laissent une masse saline blanche.

Le fluorure ferreux a été proposé comme succédané du fluorure d'ammonium dans le traitement de l'hypertrophie du foie.

Chlorure ferreux, $\text{FeCl}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Nous avons vu que l'hydrogène nécessaire à la préparation du fer réduit était obtenu en attaquant le fer par l'acide chlorhydrique,



Cette attaque fournit en même temps une solution de chlorure ferreux.

Pour cette préparation, on se sert de tournure de fer ou de pointes de Paris (100 parties) et d'acide chlorhydrique ordinaire (400 parties d'acide à 33 p. 100 HCl) dilué de son volume d'eau. Quand l'attaque se ralentit, on évapore rapidement la solution de chlorure ferreux jusqu'à la densité 1,38. on filtre et on refroidit rapi-

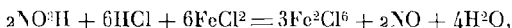
dement en agitant, pour obtenir de très petits cristaux, de façon à purifier le produit. On le dissout ensuite dans l'eau bouillie pour le faire cristalliser de nouveau. Les cristaux sont égouttés, séchés sur du papier à filtre, aussi rapidement que possible, et immédiatement enfermés dans des flacons bien bouchés.

Le chlorure ferreux forme des prismes vert clair solubles dans moins de leur poids d'eau. A l'état anhydre il est blanc.

Suivant Rabuteau, le chlorure ferreux est la forme sous laquelle le fer pénètre dans le sang. Il est utilisé directement sous la forme de pilules ou de sirop; il paraît donner de la fluidité au sang. Le mélange de chlorure ferreux et de chlorhydrate d'ammoniaque était anciennement employé, comme fébrifuge, sous le nom de *Fleurs martiales*.

Chlorure ferrique, Fe^2Cl^6 , Perchlorure de fer.— Il peut s'obtenir par l'action directe du chlore sur le fer; mais il est plus commode et plus économique de transformer le chlorure ferreux en chlorure ferrique.

Anciennement, la solution de chlorure ferreux était traitée par un courant de chlore. Il est beaucoup plus économique de faire bouillir cette solution avec une eau régale dont les proportions d'acide azotique et d'acide chlorhydrique correspondent à l'équation :



avec un très léger excès d'acide chlorhydrique pour qu'il ne reste pas d'acide azotique dans le produit. Cet excès d'acide est ensuite neutralisé par une quantité suffisante d'oxyde ferrique précipité.

Il est nécessaire d'opérer à l'ébullition, pour détruire la combinaison de chlorure ferreux et de bioxyde d'azote qui se forme tout d'abord; la disparition de cette combinaison est du reste facile à reconnaître, car elle colore la liqueur en brun foncé.

La solution de chlorure ferrique est concentrée jusqu'à la densité 1,28 (32°B°); elle forme ainsi le *Chlorure ferrique officinal*. Cette concentration se fait à une température de 50° environ, pour éviter la décomposition en oxychlorure et acide chlorhydrique qui pourrait se produire à une température plus élevée. Si l'évaporation est continuée jusqu'à ce que la liqueur marque 58°B°, on obtient par refroidissement et après un long repos (plusieurs mois), du chlorure ferrique cristallisé, $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

Le chlorure ferrique cristallisé forme des agglomérations jaunes très déliquescentes, très solubles dans l'eau:

La solution de chlorure ferrique laisse dégager de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, en même temps qu'il se dépose de l'oxychlorure de fer.

C'est un agent hémostatique et astringent très puissant. On l'emploie aussi, à l'intérieur, sous la forme de sirop, teinture, etc.; dans ces préparations, il ne tarde pas à être réduit et c'est à l'état ferreux qu'il pénètre dans l'organisme.

En ajoutant un excès de perchlorure de fer à une dissolution d'albumine saturée de chlorure de sodium, on obtient un précipité qui renferme environ 5 p. 100 d'oxyde ferrique. Cette substance, connue sous le nom d'*Albuminate de fer*, est une poudre brune soluble dans l'eau, utilisée comme tonique et régénérateur du sang.

Sous le nom de *Ferropyrine*, $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 3\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}$, on emploie le chlorure ferrique associé à l'antipyrine. C'est une poudre cristalline rougeâtre, soluble dans 5 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante. Elle est utilisée comme tonique, astringente, hémostatique.

Bromure ferreux, $\text{FeBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On met en contact :

Limaille de fer.	16 kilogrammes.
Eau distillée.	100 —
Brome.	40 —

On obtient ainsi une liqueur verte qu'il suffit de filtrer et de faire cristalliser. Mais les cristaux obtenus étant très instables, le Codex prescrit de conserver la solution ainsi préparée en présence d'un léger excès de fer, pour éviter l'oxydation du bromure ferreux.

Il est employé dans les cas de scrofule, de phthisie. Il est très utilisé, ainsi que nous l'avons déjà vu, pour la préparation des autres bromures.

Bromure ferrique, Fe^3Br^6 . — Par l'action du brome sec sur le fer sec, on obtient une masse cristalline rouge foncé de bromure ferrique. On le prépare aussi par voie humide en traitant la solution de bromure ferreux par le brome.

Le bromure ferrique sec est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il possède, en première ligne, l'action du brome, et en seconde ligne l'action du bromure ferreux.

Iodure ferreux, FeI^2 . — On met en contact :

Limaille de fer.	10 kilogrammes.
Eau distillée.	100 —
Iode.	40 —
Produits pharmaceutiques. — I. 15	

et on chauffe légèrement vers la fin de l'opération. On obtient une solution verte d'iodure ferreux, qui est évaporée jusqu'à ce que la masse se solidifie par refroidissement. On coule et on renferme dans des flacons bien bouchés.

L'iodure ferreux ainsi préparé forme des masses cristallines, déliquescentes; il est blanc lorsqu'il est anhydre. Sa saveur est âpre et métallique. Il est assez difficile à conserver sans altération; sa solution doit être maintenue en présence d'un excès de fer, pour éviter l'oxydation. On a essayé de le conserver par addition de substances réductrices convenablement choisies, comme le sucre, la gomme. *L'Iodosaccharate de fer* renferme 20 p. 100 environ d'iodure ferreux.

L'iodure ferreux est l'un des composés ferrugineux les plus usités; il réunit les propriétés de l'iode et celles du fer. On l'emploie, sous la forme de pilules, sirops, dont les formules sont inscrites au Codex. Il sert aussi très fréquemment à la préparation d'autres iodures. On peut en masquer la saveur désagréable en l'associant au citrate de potassium.

Oxydes de fer. — De tous les oxydes de fer, le plus employé à l'état libre est le sesquioxyde de fer hydraté. L'oxyde salin de fer hydraté, ou éthiops martial, eut aussi un certain succès comme ferrugineux, mais il paraît aujourd'hui un peu délaissé.

Le *Sesquioxyde de fer anhydre*, Fe^2O^3 , n'est guère usité. Rappelons cependant que le *colcothar*, résidu de la calcination du sulfate ferreux, entre dans la composition de l'*Emplâtre (ou ongent) Canet*.

Le *Sesquioxyde de fer hydraté*, $Fe^2(OH)^6$, s'emploie

parfois à l'état solide, mais le plus souvent en dissolution, sous la forme d'oxyde ferrique dialysé, ou encore à l'état de saccharate, de peptonate, d'albuminate, etc...

Le *Sesquioxyde de fer précipité* s'obtient en traitant la solution de chlorure ferrique par l'ammoniaque; il suffit d'ajouter de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Les eaux-mères, qui renferment du chlorhydrate d'ammoniaque, sont évaporées pour recueillir ce dernier. L'oxyde ferrique est lavé par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent; il est ensuite égoutté sur toile. On obtient ainsi une boue d'hydrate ferrique qui renferme généralement de 10 à 11 p. 100 d'oxyde Fe^2O^3 , et qui sert de matière première pour la préparation de nombreux composés ferriques. La précipitation de cet oxyde de fer ne peut être faite au moyen de lessive de soude, car le lavage ne peut éliminer complètement la soude que retient toujours l'hydrate ferrique.

Ce produit doit être conservé sous l'eau, à la cave, afin de le soustraire aux variations de température, qui pourraient changer son degré d'hydratation. Il a été proposé par Bunsen comme contrepoison de l'acide arsénieux avec lequel il forme un arsénite insoluble. Il peut se dissoudre dans la solution aqueuse d'un grand nombre de substances organiques. Cette propriété a été mise à profit pour la préparation de substances ferrugineuses solubles.

Le *Saccharate de fer*, obtenu par dissolution de l'hydrate ferrique dans le sirop de sucre, est une préparation qui renferme au moins 2,8 p. 100 de fer. Il se trouve

aussi dans le commerce sous la forme d'une poudre brune, généralement constituée par un mélange de saccharate de fer et de saccharate de soude.

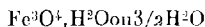
Le *Peptonate de fer*, obtenu d'une manière analogue, se présente sous la forme d'une poudre brun jaunâtre, ou en lamelles rouge brun, déliquescentes, suivant que la solution a été évaporée à sec dans le vide, ou que la solution concentrée a été séchée sur plaques de verre. Il renferme environ 5 p. 100 d'oxyde Fe^2O^3 . Il est employé seul, ou mélangé de saccharate de fer.

Le *Fer dialysé* s'obtient par la dialyse du chlorure ferrique. Dans un vase cylindrique dont le fond est constitué par une membrane végétale (parchemin), on met une solution de chlorure ferrique ($D=1,26$) et on fait baigner ce vase dans l'eau d'un récipient plus grand. Cette eau se charge d'acide chlorhydrique. Elle est remplacée de temps en temps. La solution du premier vase s'appauvrit de plus en plus en acide chlorhydrique, mais la dialyse ne peut être poussée jusqu'à disparition totale du chlore dans le dialyseur. La solution obtenue est d'autant plus stable qu'elle renferme plus de chlore. L'eau du récipient extérieur doit être de l'eau distillée, car l'eau ordinaire pourrait provoquer la précipitation de l'hydrate ferrique.

L'hydrate de fer colloïdal est sans saveur. Ses solutions sont claires par transparence, troubles par réflexion, ce sont des pseudo-solutions. Elles sont précipitables par les acides forts, ou simplement par l'addition d'un sel étranger, en un corps colloïdal qui se divise facilement dans l'eau pour fournir une pseudo-solution.

Le *Fer Bravais* est constitué par une solution d'oxyde de fer colloïdal.

L'Oxyde salin de fer hydraté, ou *Ethiops martial*,



se préparait anciennement en oxydant, par le contact de l'air, la limaille de fer placée dans une terrine et simplement imbibée d'eau.

On le prépare maintenant par précipitation d'une solution qui renferme des proportions équimoléculaires de sulfate ferreux et de sulfate ferrique.

Une quantité quelconque de sulfate ferreux étant dissous dans l'eau, on divise la solution en trois parties égales; les deux tiers sont oxydés par l'acide azotique et l'acide sulfurique, en proportions convenables pour transformer le sulfate ferreux en sulfate ferrique; on ajoute alors le troisième tiers de la solution de sulfate ferreux. La solution équimoléculaire de sulfates ferreux et ferrique ainsi préparée est versée, à l'ébullition, dans une solution bouillante de potasse ou de soude. L'oxyde précipité est lavé par décantation avec de l'eau bouillie, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par les sels de baryum.

Il faut avoir soin de ne pas verser l'alcali dans le mélange des sulfates, car l'oxyde ferrique serait précipité avant l'oxyde ferreux, le produit serait moins homogène, il serait ocreux au lieu d'être noir. L'ammoniaque précipiterait seulement l'oxyde ferrique.

L'éthiops martial est une poudre amorphe, noire, magnétique, insoluble dans l'eau, qui fut très employée comme ferrugineux. Aujourd'hui il est un peu délaissé.

Nous pouvons encore rapprocher des oxydes ferriques, le produit connu sous le nom de *Safran de Mars apéritif*, improprement appelé sous carbonate de fer. C'est

un mélange en proportions variables d'oxydes ferreux et ferrique et de carbonate ferreux.

Le *Safran de Mars* s'obtenait anciennement en exposant à la rosée du mois de mai, du fer en limaille.

Maintenant, on le prépare en exposant à l'air le carbonate ferreux précipité d'une solution de sulfate ferreux par le carbonate de soude.

10 kilogrammes de sulfate ferreux sont dissous dans 10 litres d'eau et additionnés de 12 kilogrammes de carbonate de soude pur dissous dans 4 litres d'eau. Le précipité est lavé à froid par décantation, puis séché à l'air libre sur des toiles en renouvelant les surfaces. Le produit s'oxyde, l'acide carbonique se dégage et l'oxyde ferrique finit par dominer; mais il reste toujours mélangé d'oxyde ferreux et de carbonate.

Le safran de Mars est une poudre d'un rouge brunâtre, amorphe, inodore, d'une saveur légèrement styptique. Calciné, il devient anhydre et se nomme *Safran de Mars astringent*.

Sulfure ferreux, FeS. — Le sulfure de fer fondu, obtenu par fusion de 3 parties de fer en limaille avec 2 parties de soufre, n'est pas usité comme médicament et ne sert qu'à la préparation de l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de fer hydraté, obtenu en précipitant une solution de sulfate ferreux (14 kilogrammes dans 300 litres d'eau) par une solution de monosulfure de sodium (12 kilogrammes dans 50 litres d'eau), est un corps noir amorphe, presque gélatineux, insoluble dans l'eau. Il doit être conservé dans des flacons remplis d'eau bouillie et bouchés avec soin. Il a été proposé par Mialhe dans les cas d'empoisonnement par le sublimé, les sels de

zinc, de plomb, de cuivre, d'antimoine et d'arsenic.

Iodate ferrique, $\text{Fe}^2\text{O}^3.2\text{I}^2\text{O}^5 + 8\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en chauffant au bain marie une solution aqueuse d'acide iodique avec l'oxyde ferrique précipité.

C'est une poudre brunâtre, insoluble dans l'eau, recommandée comme tonique dans les cas de scrofulose.

Sulfates de fer, — 1° *Sulfate ferreux, Vitriol vert, Couperose verte*, $\text{SO}^4\text{Fe} + 7\text{H}^2\text{O}$. — Le sulfate de fer s'obtient en grandes quantités par l'oxydation spontanée des pyrites de fer, mais ce produit est très impur, il contient toujours de l'arsenic, souvent du cuivre, du zinc, etc., qu'il faut éliminer si on le destine aux usages pharmaceutiques. Pour éliminer le cuivre, on ajoute à la solution du fer métallique qui déplace le cuivre, en présence d'un peu d'acide sulfurique; la majeure partie de l'arsenic est aussi précipitée. On filtre et on fait cristalliser, une ou deux fois, en cristaux très fins, et une dernière fois en gros cristaux.

Le sulfate de fer officinal se prépare de préférence en attaquant le fer par l'acide sulfurique dilué. On emploie :

Tournure de fonte ou pointes de Paris.	100 kilogrammes.
Acide sulfurique pur à 66° B°	180 —
Eau	800 —

On ajoute peu à peu le fer dans l'acide dilué. Quand le dégagement d'hydrogène se ralentit, on porte la liqueur à l'ébullition et on filtre. On ajoute un peu d'acide sulfurique dilué (1 à 2 kilogrammes), on concentre à une densité de 1,29 (33° B°), puis on laisse cristalliser. Les cristaux sont égouttés sur un entonnoir, séchés

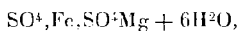
rapidement sur papier et renfermés de suite dans des flacons bien bouchés.

Le sulfate ferreux cristallise en prismes clinorhombiques d'un vert clair si la liqueur est neutre, il est bleuâtre si la liqueur est acide, une teinte émeraude indique la présence d'un peu de sulfate ferrique. Sous l'action de la chaleur il devient anhydre, il est alors blanc. 100 parties d'eau en dissolvent 61 parties à la température ordinaire et 333 parties à 100°. Sa saveur est styptique et astringente.

Il est peu employé, à l'intérieur, comme tonique. Il sert à la préparation des *Pilules de Bland*. Il entre aussi dans la composition de la *Pierre de Knaup*, utilisée en médecine vétérinaire. Il sert encore comme désinfectant, et, à la préparation de diverses substances ferrugineuses. On sait qu'il est la base de l'encre obtenue au moyen de la noix de galle et du tanin.

Il est parfois utilisé en médecine sous la forme de sulfates doubles, tels que :

Le *Sulfate double de fer et de magnésium*,



obtenu en faisant cristalliser un mélange équimoléculaire de sulfates de fer et de magnésium. Il forme des cristaux blanc verdâtre. Il n'est pas astringent. Il a été recommandé comme tonique dans la chlorose et l'anémie.

Le *Sulfate double de fer et de manganèse*, obtenu de manière analogue, peut remplacer le précédent dans ses applications, mais il est astringent ; c'est en même temps un antiseptique employé contre l'érésipèle.

2° *Sulfate ferrique*, $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2 + n\text{H}^2\text{O}$. — Le produit

commercial, obtenu en dissolvant le résidu du grillage des pyrites dans l'acide sulfurique, n'est pas pur.

Le produit pharmaceutique se prépare en oxydant le sulfate ferreux. 30 parties de sulfate ferreux sont additionnées de 15 parties d'eau et de 6 parties d'acide sulfurique; à la liqueur bouillante, on ajoute peu à peu 10 parties d'acide nitrique. On reconnaît que l'oxydation est terminée à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Ensuite, on concentre pour amener à cristallisation, en ayant soin de ne pas chauffer suffisamment pour provoquer la précipitation de sulfate basique. La cristallisation est assez difficile, aussi le plus souvent le sulfate ferrique se rencontre en masses amorphes jaunâtres.

Il est très peu employé en médecine, en nature. Il a été proposé, par M. Buisine, pour la purification des eaux industrielles et des eaux d'égout.

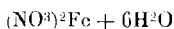
Le *Sel de Monsel* est un sulfate basique, dont la composition se rapproche de $5(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2 + 4\text{Fe}^2\text{O}^3$. Il se prépare en ajoutant du sulfate ferreux à la solution de sulfate ferrique. On obtient ainsi une solution d'un rouge brun foncé qui se décompose par un excès d'eau en sel normal et en un sel basique qui précipite. Un excès d'acide sulfurique décolore la solution et la fait prendre en une masse blanche. La solution de ce sel, évaporée, donne une masse sirupeuse qui se dessèche en écailles rougeâtres devenant d'un vert jaunâtre par une dessiccation à feu nu.

Il est parfois employé comme hémostatique interne pour l'estomac et l'intestin.

Le *Sulfate double de fer et d'ammoniaque*, ou *Alun de fer et d'ammoniaque*, $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2 + \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + 24\text{H}^2\text{O}$,

se prépare en ajoutant à la solution d'une molécule de sulfate ferrique, préparé comme il a été dit plus haut, une molécule de sulfate d'ammoniaque, à une température de 60° environ. On abandonne à la cristallisation; il se dépose des cristaux cubiques de teinte améthyste. Sa solution est employée comme tonique et astringent, et comme hémostatique.

Azotates de fer. — L'Azotate ferreux,



s'obtient par double décomposition entre le sulfate ferreux et le nitrate de baryum. On évapore la solution à une température aussi basse que possible jusqu'à la densité 1,50; pendant l'hiver elle cristallise facilement.

L'azotate ferreux est un sel verdâtre peu stable, qui se transforme rapidement en azotate basique ferrique insoluble, il se dissout dans 1/2 partie d'eau à 0° et dans 1/3 à 25°.

L'Azotate ferrique, $(\text{NO}^3)^6\text{Fe}^2 + 18\text{H}^2\text{O}$, s'obtient en neutralisant l'acide azotique par l'hydrate ferrique précipité.

Lorsqu'on attaque le fer par un acide azotique de densité 1,115, il ne se forme que de l'azotate ferrique, mais il se produit en même temps un dégagement de vapeurs nitreuses; il résulte de ce fait une perte d'acide nitrique qui ne se produit pas lorsqu'on dissout l'hydrate ferrique dans l'acide azotique.

La solution doit être évaporée à basse température pour éviter la précipitation d'azotate basique; le mieux est de faire cette évaporation dans le vide. Par refroidissement, et après un repos plus ou moins long suivant

la température ambiante, il se dépose des cristaux fusibles à $47^{\circ},2$, très solubles dans l'eau. Le plus souvent on se contente d'amener la solution à une densité de $1,2$; elle renferme alors $33,1/3$ p. 100 de nitrate $(\text{NO}^3)^6\text{Fe}^2$.

Les azotates de fer ont été préconisés comme toniques ; l'azotate ferrique est aussi un astringent assez énergique. Ils sont peu employés.

Hypophosphites de fer. — L'*Hypophosphite ferreux*, $(\text{PO}^2\text{H}^2)^2\text{Fe}$, qui se forme quand on attaque le fer par l'acide hypophosphoreux, forme une masse cristalline verdâtre.

L'*Hypophosphite ferrique*, $(\text{PO}^2\text{H}^2)^6\text{Fe}^2$, obtenu en précipitant la solution d'un sel ferrique par l'hypophosphite de soude ou de chaux, est une poudre grise, soluble dans les solutions concentrées des citrates alcalins.

Les hypophosphites de fer ont été proposés comme ferrugineux dans les cas de tuberculose et de rachitisme.

Phosphates de fer. — Les phosphates de fer présentent l'inconvénient d'être insolubles, aussi sont-ils peu employés en nature : on les utilise surtout sous la forme de combinaisons complexes, avec différents sels organiques, de façon à les rendre solubles.

Le *Phosphate ferroso-ferrique* s'obtient en précipitant le sulfate ferreux par le phosphate de soude. Le précipité, tout d'abord blanc, abandonné au contact de l'air, devient gris, puis vert bleuâtre. On le lave par décantation jusqu'à ce que le sulfate de soude soit complètement éliminé, et on sèche à l'air. Le phosphate ferreux primitivement précipité est passé à un degré d'oxydation

plus avancé, intermédiaire entre les sels de protoxyde de fer et les sels de sesquioxyde.

Le *Phosphate ferrique*, $(\text{PO}^4)^3\text{Fe}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$, obtenu par précipitation d'une solution de chlorure ferrique au moyen de phosphate trisodique, est une poudre d'un blanc jaunâtre, employée contre la carie des dents.

Il sert comme tonique et astringent sous la forme de *Phosphate ferrique citro-ammoniacal*. Celui-ci se prépare en ajoutant du phosphate ferrique à une solution de citrate d'ammonium; on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution; les liqueurs convenablement concentrées sont étalées sur des plaques de verre et desséchées dans une étuve dont la température est de 40 à 50°. Le phosphate ferrique citro-ammoniacal se détache sous la forme de lamelles, solubles dans l'eau chaude.

En remplaçant le citrate d'ammonium par le citrate de soude, on obtient d'une manière analogue le *Phosphate ferrique citro-sodique*, en lamelles vert pâle, plus soluble que le précédent. Avec l'acide citrique, on obtient le *Phosphocitrate ferrique*, en lamelles brunes, également très solubles dans l'eau.

Le produit connu sous le nom de *Phospholactate de fer* est en réalité un mélange de 56 p. 100 de phosphate ferrique et de 44 p. 100 de lactate ferreux.

Le *Pyrophosphate ferrique*, $(\text{P}^2\text{O}^7)^3\text{Fe}^4$, résulte de la précipitation, à froid, d'une solution de perchlorure de fer par une solution de pyrophosphate de soude. Le précipité est lavé par décantation, toujours à froid.

Le pyrophosphate ferrique est un corps amorphe d'un blanc à peine jaunâtre qui se dissout facilement en présence de pyrophosphate de soude ou de citrates alcalins. Il n'est pas utilisé en nature, on lui préfère

les combinaisons suivantes qui sont solubles, mais dont la nature chimique n'est pas très bien définie.

Le *Pyrophosphate de fer et de soude* s'obtient en chauffant au bain-marie 100 parties de pyrophosphate de soude avec 400 parties de pyrophosphate ferrique précipité et non séché. Le mélange se liquéfie rapidement, on l'étend sur des plaques de verre et on sèche à l'étuve.

On obtient ainsi des paillettes d'un blanc grisâtre, solubles dans l'eau.

Le *Pyrophosphate de fer citro-ammoniacal* se prépare ainsi. On précipite tout d'abord 15 kilogrammes de chlorure ferrique officinal par 8 kilogrammes de pyrophosphate de soude cristallisé. D'autre part on dissout 25 kilogrammes d'acide citrique dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour donner une liqueur franchement ammoniacale à laquelle on ajoute le précipité de pyrophosphate ferrique. On chauffe au bain-marie, puis on évapore la solution jaunâtre obtenue à une température ne dépassant pas 55°; on sèche ensuite sur plaques de verre.

On obtient des paillettes d'un vert bouteille, solubles dans l'eau. La saveur en est beaucoup plus supportable que celle de la plupart des pyrophosphates ferrugineux.

Le *Pyrophosphate de fer citro-potassique*, le *Pyrophosphate de fer citro-sodique*, le *Pyrophosphate de fer citro-ammoniacal-sodique* et le *Pyrophosphate de fer citro-magnésien* se préparent de même façon, il suffit de remplacer l'ammoniaque par la base correspondante.

La solubilisation du pyrophosphate ferrique peut encore s'obtenir par l'addition d'un tartrate alcalin. Le

Pyrophosphate de fertartro-sodique, en lamelles brunes, est obtenu de manière analogue, en chauffant au bain-marie une solution de tartrate de soude avec le pyrophosphate ferrique.

Dans ces composés, on associe parfois le manganèse au fer. Si l'on précipite une solution de chlorures de fer et de manganèse par le pyrophosphate de soude, on obtient un précipité constitué par un mélange de pyrophosphates de fer et de manganèse. Ce précipité, chauffé avec une solution de citrate d'ammonium, fournit, après dessiccation, des paillettes jaune verdâtre de *Pyrophosphate de fer et de manganèse citro-ammoniacal*.

Tous ces phosphates de fer solubilisés sont des toniques, employés, soit comme médicaments internes, soit en injections sous-cutanées.

Arsénite de fer, $4\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{As}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. — C'est une poudre d'un blanc jaunâtre, obtenue par précipitation d'une solution ferrique au moyen d'arsénite de soude. Il est très peu employé.

Arséniates de fer.—L'*Arséniate ferreux*, AsO^4FeII , s'obtient en précipitant une solution de sulfate ferreux par un léger excès d'arséniate disodique. Le précipité est lavé à l'eau distillée, séché rapidement et conservé dans des flacons bien bouchés.

C'est une poudre amorphe blanche qui verdit en s'oxydant au contact de l'air. Il est utilisé comme tonique, sous la forme de pilules.

L'*Arséniate triferreux*, $(\text{AsO}^4)^2\text{Fe}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$, s'obtient en précipitant une solution de sulfate ferreux par l'arséniate trisodique. Le précipité, lavé et séché, se présente

en poudre amorphe, verdâtre, insoluble dans l'eau ; il est utilisé comme le précédent. C'est un régénérateur du sang recommandé contre les maladies de peau chroniques.

Pour le rendre soluble, on lui fait subir un traitement analogue à celui du pyrophosphate ferrique. On le met sous la forme d'*Arséniate de fer citro-ammoniacal*.

Pour cela, on chauffe au bain-marie le précipité d'arséniate ferreux avec une solution de citrate d'ammonium, on concentre la solution verdâtre obtenue, puis, on l'étend sur des plaques de verre afin de sécher le produit.

L'arséniate de fer citro-ammoniacal se présente en lamelles verdâtres, très solubles dans l'eau. Il renferme 1,4 p. 100 d'acide arsénique et 15 à 18 p. 100 de fer.

C'est un excellent ferrugineux, particulièrement recommandé contre l'anémie compliquée de fièvre. On l'administre souvent en injections sous-cutanées.

Carbonate ferreux, CO^3Fe . — On précipite une solution de sulfate ferreux par un léger excès de carbonate de soude. Industriellement, il est à peu près impossible de laver et de sécher le précipité sans altération ; d'abord blanc verdâtre, il devient rapidement vert, puis ocreux, par suite de l'oxydation au contact de l'air. Les lavages doivent être faits avec de l'eau bouillie, et mieux, sucrée au vingtième.

Le carbonate ferreux est un corps amorphe, très altérable à l'air, qui le transforme en oxyde salin, puis en sesquioxyde avec dégagement d'acide carbonique. On peut le conserver plus longtemps en l'associant au miel

ou au sucre (*Masse de Vallet*) qui ralentissent l'oxydation. Cette altérabilité oblige à l'engager immédiatement dans les préparations où il doit entrer, presque toujours sous la forme pilulaire.

C'est un ferrugineux utilisé comme tonique. Il se rencontre dans un grand nombre d'eaux minérales naturelles ou artificielles, dissous à la faveur du gaz carbonique.

Il est parfois remplacé par le mélange de *Carbonates de fer et de manganèse* qui s'obtient en précipitant une solution de chlorures ferreux et manganeux par le carbonate de soude. Il entre dans la composition des *Pilules Pink*, qui renferment, en outre, du carbonate de potassium, de la lécithine, de l'hématine, et parfois de l'arsenic (?).

Ferrocyanure ferrique, $(\text{FeCy}^6)^3 \text{Fe}^4$, *Bleu de Prusse*. — Ce composé, dont la fabrication détaillée se trouvera dans le livre sur les couleurs minérales, s'obtient très facilement en précipitant une solution de chlorure ferrique par le ferrocyanure de potassium.

C'est une poudre d'un bleu foncé, insoluble dans l'eau et les acides dilués, soluble dans une solution d'acide oxalique. Il est utilisé comme tonique et anti-périodique.

Métavanadate de fer, *Ferrovandate*. — C'est une poudre d'un gris foncé, obtenue en précipitant une solution de sulfate ferreux par le métavanadate de soude. Le précipité doit être lavé avec de l'eau bouillie et séché rapidement.

C'est un tonique puissant, particulièrement recommandé contre la chlorose et l'anémie.

SELS ORGANIQUES

Les sels organiques du fer utilisés en médecine sont le plus souvent des sels complexes, analogues aux phosphocitrates, arsénocitrates, etc. Ils se préparent en dissolvant l'oxyde ferrique précipité (à l'ammoniaque) dans les liqueurs acides correspondantes.

Acétate ferrique, $(\text{CII}^3 - \text{CO}^2)^6 \text{Fe}^2$. — 40 parties d'acide acétique, diluées de 60 parties d'eau sont additionnées de 150 parties d'oxyde de fer précipité (à 11 p. 100 Fe^2O^3); on chauffe au bain-marie, l'oxyde ferrique se dissout; la solution est évaporée à une température de 50 à 60°. Lorsqu'elle est concentrée, on l'étend sur des plaques de verre qui sont séchées à une température de 40° environ.

L'acétate ferrique se détache sous la forme de lamelles brun rouge, solubles dans l'eau. Il est employé comme tonique.

Valérianate de fer, $(\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2)^2\text{Fe}^2(\text{OH})^4$. — C'est une poudre amorphe, brune, insoluble dans l'eau, qui s'obtient en précipitant une solution de chlorure ferrique par le valérianate de sodium, à l'ébullition.

Il est utilisé comme tonique, dans l'anémie et la chlorose, compliquées d'hystérie.

Oxalate ferreux, $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe} + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en précipitant à l'ébullition une solution de sulfate ou de chlorure ferreux, par une solution d'oxalate de soude, additionnée de 1 p. 100 d'acide oxalique.

Cette addition d'acide oxalique a pour but d'empêcher la précipitation de dérivés ferriques qui donneraient au produit une teinte ocreuse. Le précipité est lavé et séché.

L'oxalate ferreux est une poudre cristalline, jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués. Il est utilisé comme tonique.

Succinate de fer, $C^4H^4O^4Fe(OH)^2$. — C'est une poudre amorphe, rouge brun, presque insoluble dans l'eau, proposée comme tonique.

Lactate ferreux, $(C^3H^3O^3)^2Fe + 3H^2O$. — On le prépare en dissolvant l'oxyde ferreux dans l'acide lactique. Par évaporation, il se dépose en croûtes cristallines, blanc verdâtre, solubles dans 40 parties d'eau. C'est un tonique. Il est employé seul, ou mélangé à d'autres préparations du fer; le *Bromolactate de fer* est un mélange à parties égales de bromure et de lactate de fer; le *Lactocitrate*, un mélange de lactate et de citrate renfermant 20 p. 100 de fer environ, etc.

Citrates de fer. — Par dissolution de 150 parties d'oxyde de fer précipité (à 11 p. 100 Fe^2O^3) dans 40 parties d'acide citrique et 60 parties d'eau, on obtient, après dessiccation sur plaques de verre, des lamelles brun rouge, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle renferment 20 p. 100 de fer environ; leur composition répond approximativement à la formule $(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 6H^2O$. Il se dissout lentement, mais totalement dans l'eau.

Le *Citrate de fer effervescent* est un mélange de

citrate de fer, d'acide tartrique et d'un carbonate (magnésie, chaux ou lithine).

Le *Citrate de fer ammoniacal rouge* se prépare ainsi : On dissout 10 kilogrammes d'acide citrique dans 6 kilogrammes d'ammoniaque, à 20 p. 100 NH_3 , et on ajoute 41 kilogrammes d'oxyde de fer précipité, à 11 p. 100 Fe^2O^3 . On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution de l'oxyde de fer, on évapore à 45°B^e , et on achève la dessiccation sur plaques de verre, dans une étuve dont la température est de 40° environ.

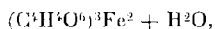
Il forme des lamelles rouge brun, solubles dans l'eau. Il se dissout plus rapidement que le citrate de fer, aussi le préfère-t-on à ce dernier. Il renferme de 21,7 à 22,4 p. 100 de fer.

Le *Citrate de fer ammoniacal vert* se prépare d'une manière analogue au précédent, mais avec une proportion plus faible d'oxyde de fer. Le sel est d'autant plus vert que l'on introduit moins d'oxyde de fer; mais avec de faibles quantités de fer, le produit se paillette mal. On obtient de bons résultats avec les proportions suivantes : Acide citrique, 10 kilogrammes; ammoniaque, 5 kilogrammes; oxyde de fer précipité (à 11 p. 100 Fe^2O^3), 25 kilogrammes.

Il forme des lamelles vertes, solubles dans l'eau, qui renferment 14 à 15 p. 100 de fer.

Les citrates de fer, et surtout le citrate de fer ammoniacal rouge, sont employés comme toniques.

Tartrates de fer. — Le *Tartrate ferrique*.



se prépare d'une manière analogue au citrate, par disso-

lution de 150 parties d'oxyde de fer précipité dans 45 parties d'acide tartrique et 50 parties d'eau.

Il se présente en lamelles brunes, solubles dans l'eau. C'est un ferrugineux.

Le *Tartrate de fer et de potassium* ou *Ferrotartrate de potassium*, $(C^4H^4O^6)^2Fe^3O^3K^2$, se prépare en chauffant au bain-marie, à 60° au plus, 100 parties de crème de tartre avec 400 parties d'oxyde de fer précipité. Quand la crème de tartre est dissoute, on filtre, et on paillette sur plaques de verre.

Il se présente en lamelles rouges, facilement solubles dans l'eau, s'il n'a pas été trop chauffé. Il est employé depuis fort longtemps, à l'état de *Teinture de Mars tartarisée*, de *Boules de Nancy* (ou de *Mars*), de *Tartre chalybé*. C'est un ferrugineux facilement assimilable.

Le *Tartrate de fer et d'ammonium* ou *Ferrotartrate d'ammonium* se prépare comme le précédent en remplaçant la crème de tartre par le tartrate acide d'ammonium.

Il forme des écailles brunes, transparentes, très solubles dans l'eau. Il sert à la préparation d'un sirop de tartrate de fer ammoniacal.

Salicylate de fer. — C'est une poudre d'un gris violet, peu soluble dans l'eau. Il est peu employé, comme tonique et astringent dans les cas de rhumatisme.

Tanate de fer, $(C^{14}H^7O^9)(OH)^3Fe^2$. — On l'obtient en précipitant une solution de chlorure ferrique par une solution alcaline de tanin.

C'est une poudre brun foncé, insoluble dans l'eau. Il est employé comme tonique et astringent.

Glycérophosphate de fer. — On ajoute une solution de sulfate ferrique à une solution de glycérophosphate de baryum, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de sulfate de baryte. La solution, séparée du sulfate de baryte, et évaporée, abandonne le glycérophosphate de fer sous la forme d'écaillés jaunes, solubles dans 10 parties d'eau froide environ.

C'est un bon ferrugineux, qui présente en outre l'avantage d'introduire simultanément du phosphore dans l'organisme.

Cacodylate de fer, $[(\text{CII}^3)^2\text{AsO}^2]^3\text{Fe}$. — La solution d'acide cacodylique (voir p. 153) est saturée par l'oxyde de fer précipité, puis évaporée.

Le cacodylate de fer est une poudre gris jaunâtre, soluble dans l'eau ; il est recommandé comme tonique dans l'anémie et la chlorose.

CHAPITRE XVI

COMPOSÉS DU CUIVRE

Un certain nombre de sels de cuivre ont reçu des applications médicales. Ce sont en général des antiseptiques assez énergiques. Ils sont astringents. Quelques-uns sont émétiques. Leur toxicité assez élevée n'en permet l'emploi à l'intérieur qu'à des doses très faibles.

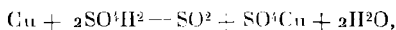
Oxyde de cuivre, CuO . — On le prépare en oxydant directement le cuivre à l'air, ou bien en décom-

posant le nitrate de cuivre par la chaleur. On pourrait encore précipiter la dissolution de sulfate de cuivre par la soude et calciner le précipité d'hydrate cuivrique, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, formé.

C'est une poudre d'un noir brun, amorphe, insoluble dans l'eau, hygroscopique. Il fut employé autrefois comme ténifuge, et en pommades ophthalmiques. Aujourd'hui il paraît délaissé; cependant, Dörr¹ a montré récemment qu'il peut remplacer avantageusement l'extrait éthéré de fougère mâle, il est tout aussi actif et présente beaucoup moins de dangers.

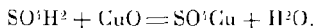
Sulfate de cuivre, $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$, *Couperose bleue, Vitriol bleu*. — Le sulfate de cuivre industriel provient en partie du grillage des pyrites cuivreuses; mais ce produit n'est pas suffisamment pur pour les usages médicaux. On peut le purifier par cristallisation.

Le plus souvent on le prépare au moyen du cuivre qui se rencontre très pur dans l'industrie. Ce cuivre pourrait être simplement chauffé avec l'acide sulfurique,



mais ce procédé présente l'inconvénient de perdre la moitié de l'acide sulfurique à l'état de gaz sulfureux si l'on n'a pas l'emploi de ce dernier. Et ce gaz sulfureux pourrait-il être utilisé qu'il serait encore plus coûteux que celui fourni par le grillage des pyrites.

Pour éviter cette perte on transforme tout d'abord le cuivre en oxyde par grillage et on dissout l'oxyde de cuivre dans l'acide sulfurique,



Les solutions sont filtrées et soumises à la cristallisation.

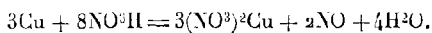
Le sulfate de cuivre cristallise en prismes bleus, clinorhombiques, solubles dans 3 parties d'eau à la température ordinaire, dans 1/2 partie d'eau bouillante. La saveur en est désagréable.

C'est un antiseptique puissant; il sert aussi comme émétique et comme caustique astringent. Il entre dans plusieurs collyres, dans la *Pierre divine*, la *Liqueur de Villale*. Il est encore employé contre les diarrhées chroniques, l'épilepsie, la diphtérie, le croup, etc.

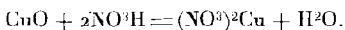
Sulfate de cuivre ammoniacal, $\text{SO}^4\text{Cu}, 4\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Le sulfate de cuivre pulvérisé est dissous dans la moindre quantité possible d'ammoniaque concentrée. La liqueur bleue obtenue est additionnée de son volume d'alcool à 95°, en évitant de mélanger les deux liquides, puis abandonnée au repos dans un lieu frais. Il se dépose peu à peu de belles aiguilles transparentes, d'un bleu violet foncé, qui sont séchées rapidement et enfermées dans des flacons bien bouchés.

Le sulfate de cuivre ammoniacal cristallise en aiguilles orthorhombiques transparentes, solubles dans 1 1/2 partie d'eau. À l'air, il s'effleurit puis se décompose avec formation de sulfate basique de cuivre et de sulfate d'ammoniaque. Il a été proposé contre l'épilepsie et la danse de Saint-Guy; comme antiseptique, dans certains pansements. Il est maintenant peu employé.

Azotate de cuivre, $(\text{NO}^3)^2\text{Cu} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme quand on attaque le cuivre par l'acide azotique:



Mais on perd ainsi une partie de l'acide nitrique à l'état de bioxyde d'azote. Il est préférable de griller tout d'abord le cuivre à l'air et de dissoudre l'oxyde formé dans l'acide nitrique :



La solution est concentrée à une densité de 1,6 puis abandonnée à la cristallisation. Le nitrate de cuivre forme des cristaux bleus déliquescents, fusibles à 114°,5, très solubles dans l'eau. Il est parfois employé comme médicament externe contre les engelures et les plaies syphilitiques.

Phosphate de cuivre, PO⁴CuH. — Il résulte de la précipitation d'une solution de sulfate de cuivre par le phosphate disodique. Le précipité est lavé par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par les sels de baryum; puis égoutté sur toile et séché.

C'est une poudre d'un bleu verdâtre, insoluble dans l'eau, recommandée contre la phthisie dans les débuts de la maladie.

Arsénite de cuivre, As³O⁶Cu³. — On l'obtient en précipitant une solution de sulfate de cuivre par l'arsénite de soude.

Il forme une poudre d'un jaune verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis. C'est un antiseptique intestinal, employé contre le choléra, la dysenterie, le typhus, etc.

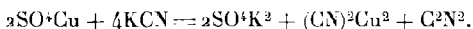
Arséniate de cuivre. — Le produit commercial

obtenu en précipitant une solution de sulfate de cuivre par l'arséniate de soude, présente une composition variable. C'est une poudre bleue, peu employée, contre la phtisie.

Carbonate de cuivre, $\text{CO}_3\text{Cu}, \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Lorsqu'on traite la solution d'un sel de cuivre, par le carbonate de soude, à froid, on obtient un précipité volumineux de carbonate basique de cuivre. Il suffit de le laver et de le sécher.

C'est une poudre bleue, employée parfois comme astringent sous la forme de pommades au 1/10. C'est aussi un contrepoison du phosphore.

Cyanure de cuivre, $(\text{CN})_2\text{Cu}^2$. — Il se prépare facilement par addition de cyanure de potassium ou de sodium à une solution de sulfate de cuivre,



Cette réaction constitue en même temps une excellente préparation du cyanogène.

Le cyanure cuivreux est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau, soluble dans la solution de cyanure de potassium. Il a été conseillé par Galezowski¹ dans le traitement du trachome (conjonctivite granuleuse), sous le nom de *Cupricine*, à la place des sels solubles de cuivre, sur lesquels il aurait l'avantage d'être moins irritant et de causer moins de douleur.

Aluminate de cuivre, *Alun de cuivre*. — Le produit connu sous ce nom est une combinaison de sulfates de cuivre et d'aluminium et de nitrate de potassium.

Produits pharmaceutiques. — I.

:6

C'est une poudre verte soluble dans l'eau, employée comme caustique léger dans le traitement des maladies des yeux.

Epithol. — C'est un alliage de cuivre et d'étain réduit en poudre très fine et dégraissé. Il est employé comme poudre antiseptique par la médecine vétérinaire.

Acétate de cuivre, $(\text{CH}_3\text{—CO}^2)^2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, *Verdet cristallisé, Cristaux de Vénus.* — On le prépare en dissolvant l'oxyde de cuivre ou le vert de gris dans l'acide acétique, ou bien par double décomposition, en mélangeant des solutions chaudes de sulfate de cuivre et d'acétate de soude. L'acétate de cuivre se dépose par refroidissement en cristaux qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Il forme des cristaux d'un bleu verdâtre, fusibles en se décomposant vers 240° , solubles dans l'eau. C'est un astringent. Il pourrait rendre des services comme tonique dans les cas où le fer est mal toléré par l'estomac.

Citrate de cuivre, $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7\text{Cu}^2 + 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — On l'obtient en traitant une solution concentrée de chlorure de cuivre par une solution concentrée de citrate alcalin. Le citrate de cuivre peu soluble se dépose. C'est une poudre verdâtre recommandée par Aret, sous le nom de *Cuprocitrol*, dans le traitement du trachome.

Cuprol. — Il s'obtient par dissolution de l'oxyde de cuivre dans la nucléine. C'est une poudre verte qui renferme environ 6 p. 100 de cuivre; la solution aqueuse à 10 p. 100 a été proposée pour le traitement

des affections aiguës et chroniques de la conjonctive.

Le *Cuprargol* est une substance analogue préparée au moyen de la protéine et de l'oxyde de cuivre.

CHAPITRE XVII

COMPOSÉS DU PLOMB

Les applications pharmaceutiques reçues par les sels de plomb sont peu nombreuses. Les inconvénients dus à l'introduction de ces composés dans l'organisme, aussi bien par voie intestinale que par voie cutanée, sont du reste trop connus pour qu'il soit nécessaire de rappeler, par exemple, les nombreux méfaits de la céruse.

Quelques sels de plomb sont employés à l'extérieur comme antiseptiques et astringents sous la forme de pommades ; un plus petit nombre (acétate, nitrate) sont parfois employés à l'intérieur contre la dysenterie.

L'industrie des composés du plomb faisant l'objet d'un ouvrage spécial, nous indiquerons très rapidement le principe de leur préparation.

Iodure de plomb, PbI^2 . — Il résulte de la précipitation d'une solution de nitrate de plomb par un iodure alcalin ; le précipité est lavé à l'eau froide, puis séché.

C'est une poudre cristalline jaune d'or, insoluble dans l'eau froide, soluble dans 200 parties d'eau bouillante d'où il se dépose en belles lamelles. Il est parfois employé contre la syphilis et la phthisie.

Protoxyde de plomb, PbO , *Massicot, Litharge.*

— Le protoxyde de plomb pur s'obtient en décomposant par la chaleur le carbonate de plomb, ou la céruse précipitée.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et l'acide azotique. Chauffé en présence d'un excès d'air, il se transforme en *Minium*, Pb^3O^4 .

Il entre dans la composition de certaines pommades; il sert à la préparation de l'emplâtre simple, de l'extrait de Saturne.

Sulfite de plomb, SO^3Pb . — On l'obtient en précipitant une solution de nitrate de plomb par une solution de sulfite neutre de sodium.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, employée en pommades au 1/10 contre l'érésipèle, l'eczéma et autres maladies de la peau.

Azotate de plomb, $(NO^3)^2Pb$. — On le prépare en neutralisant l'acide azotique par la litharge.

L'azotate de plomb forme des cristaux octaédriques, blancs, rarement transparents, solubles dans 2 parties d'eau à la température ordinaire. Il est décomposé par la chaleur en peroxyde d'azote, oxygène et protoxyde de plomb. C'est un antiseptique et un astringent, proposé à faible dose contre la dysenterie, en injections au 1/100 contre la gonorrhée, et en pommades au 1/10.

Carbonate de plomb, *Céruse*, *Carbonate basique de plomb*, $2CO^3Pb$, $Pb(OH)^2 + nCO^3Pb$. — Le produit destiné aux usages pharmaceutiques doit être choisi parmi les marques industrielles les plus pures. On prendra donc de préférence le carbonate de plomb précipité de

la solution d'un sel de plomb par le carbonate de soude, et qui est connu sous le nom de blanc d'argent.

On peut l'obtenir en précipitant une solution d'acétate de plomb (500 grammes dans 6 litres d'eau), par une solution de carbonate de soude (370 grammes dans 2 litres d'eau). Le produit est lavé et séché, ou conservé à l'état humide afin d'éviter la dispersion toujours dangereuse de sa poussière,

La céruse est une masse d'un blanc de neige, soluble dans l'acide acétique et dans l'acide nitrique. Elle sert pour l'usage externe, comme antiseptique, sous la forme de pommade au 1/10; elle sert aussi à la préparation de certains emplâtres. De tous les composés du plomb, c'est, avec l'acétate, le plus employé comme médicament.

Acétates de plomb. — L'Acétate neutre de plomb ($(\text{CH}^3-\text{CO}^2)^2\text{Pb} + 3\text{H}^2\text{O}$, (*sucre de Saturne, sel de Saturne*), s'obtient en neutralisant l'acide acétique par la litharge. On fait cristalliser en présence d'un léger excès d'acide acétique.

Il forme des prismes rhomboïdaux obliques, d'une saveur tout d'abord sucrée, puis styptique et astringente. Il fond à 72°5. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide, dans la moitié de son poids d'eau bouillante, et dans 8 parties d'alcool.

Il doit être conservé en flacons bien bouchés pour éviter l'action de l'acide carbonique.

C'est un astringent, très peu employé à l'intérieur; il sert fréquemment à la préparation de collyres ou injections, il faut alors éviter avec soin l'emploi de l'eau ordinaire qui donnerait une liqueur laiteuse.

L'*Acétate basique de plomb* se prépare, d'après le Codex, en chauffant au bain-marie :

Acétate de plomb cristallisé.	3 000 gr.
Litharge pulvérisée.	1 000 —
Eau distillée.	7 500 —

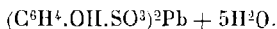
La liqueur, refroidie à 15°, doit avoir une densité de 1,32; on filtre et on conserve dans des flacons bouchés. C'est l'*Extrait de Saturne*.

On peut obtenir un produit cristallisé en évaporant la solution, ou plus simplement en triturant, dans une capsule de porcelaine, 15 parties d'acétate cristallisé, 5 parties de litharge et 1 partie d'eau; on porte progressivement jusqu'à l'ébullition, on filtre et on laisse cristalliser.

Le produit officinal est un mélange d'acétate neutre et d'acétates basiques de plomb. La solution, ou extrait de Saturne, est un liquide incolore que trouble fortement l'eau ordinaire par suite de la précipitation de carbonate et de sulfate de plomb. Elle est employée à l'extérieur (eau blanche, lotion de Goulard), en lotions, lavements et pommades.

Oléate de plomb, $(C^{18}H^{33}O^2)^2 Pb$. — L'oléate de plomb se rencontre, mélangé de stéarate et de palmitate de plomb, dans les savons de plomb préparés en saponifiant les graisses par la litharge. On l'obtient encore en saturant par la litharge l'acide oléique résiduel de la fabrication des bougies.

C'est un corps d'un aspect gras, soluble dans l'alcool, la benzine, l'essence de térébenthine. Il renferme 28 p. 100 d'oxyde de plomb. Il est utilisé comme antiseptique et astringent sous la forme de pommades.

Para-phénolsulfonate de plomb,

Ce composé, obtenu en traitant l'acide para-phénolsulfonique par la lithargè, forme des aiguilles blanches solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il a été proposé comme succédané du para-phénolsulfonate de zinc, comme astringent et antiseptique contre certaines maladies de la peau.

CHAPITRE XVIII

COMPOSÉS DU MERCURE

Les sels de mercure occupent une place importante dans l'industrie pharmaceutique. Ce sont en général des toxiques redoutables, en même temps que des antiseptiques énergiques. Dans le traitement de la syphilis, ils fournissent des résultats qu'il est difficile d'égalier par une autre médication. On les administre sous la forme de sels simples ou de sels doubles minéraux, ou de combinaisons organiques dans lesquelles les réactions du mercure sont masquées, par voie interne ou par voie sous-cutanée. Les oxydes et quelques sels basiques sont plus spécialement utilisés sous la forme de pommades contre les maladies de peau.

L'industrie du mercure et des principaux sels de mercure (sulfates, chlorures) fait l'objet d'un ouvrage spécial. Nous indiquerons donc seulement le principe de leur fabrication, et nous insisterons plus spécialement sur les composés secondaires qui sont généralement préparés par l'industrie pharmaceutique.

SELS MINÉRAUX.

Mercure, Hg. — Le mercure commercial, qui provient du grillage du sulfure de mercure naturel ou cinabre, est presque toujours accompagné de métaux étrangers. Ces derniers peuvent être éliminés de différentes façons. On peut mettre en contact (Codex), pendant 24 heures :

Mercure du commerce.	2 000 grammes
Acide azotique officinal.	20 —
Eau	40 —

en agitant de temps en temps. Il se forme tout d'abord du nitrate mercurieux dont le mercure est déplacé par les métaux étrangers qui passent ainsi en solution. On décante ensuite la solution surnageante, on lave à grande eau et on sèche le mercure.

On peut aussi faire tomber le métal en un mince filet, à travers une solution de chlorure ferrique ($D=1,26$) disposée dans un tube de plusieurs mètres de longueur; les métaux étrangers ramènent le chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux et se dissolvent sous la forme de chlorures.

Le mercure ayant subi l'un de ces deux traitements est distillé dans les bouteilles en fer forgé dont on se sert pour son transport. Les vapeurs de mercure se rendent par un tube coudé dans un récipient analogue refroidi par un courant d'eau froide, ou bien encore dans un linge plongeant entièrement dans une cuve d'eau froide où se rassemble le mercure.

On a souvent recours, pour purifier le mercure, à la distillation dans le vide.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il se solidifie à -39° et bout à 357° . Sa densité est 13,596 à 0° . Il émet des vapeurs à toute température ; l'effet nuisible de ces vapeurs, dû à la toxicité du mercure, est facilement combattu par la présence de la fleur de soufre.

Le mercure sert à la préparation de l'onguent mercuriel, du mercure gommeux, de diverses masses pilulaires à base de mercure.

Le *Mercolinte* est du coton imprégné de pommade mercurielle à 10 p. 100.

Dans les préparations mercurielles, on tend à introduire maintenant le mercure sous la forme de mercure colloïdal qui est plus aisément résorbable.

Le *Mercur*e colloïdal se forme dans l'électrolyse de solutions très étendues de nitrate mercurieux en se servant d'électrodes de platine, de zinc, de fer ou de nickel ; mais les solutions ainsi obtenues sont peu stables, le mercure se dépose assez rapidement. On le prépare plutôt par pulvérisation électrique. On fait jaillir l'étincelle électrique sous l'eau entre deux électrodes de zinc amalgamé ; le zinc ne donne pas de solution colloïdale, il se réduit en particules grossières qu'on élimine par filtration. On obtient ainsi un bon hydrosol de mercure.

Le mercure colloïdal se trouve dans le commerce sous la forme d'une masse granuleuse, brun noirâtre, d'éclat métallique, facilement soluble dans l'eau, connue sous le nom d'*Hyrgol*. Cette forme du mercure serait excellente contre la syphilis.

Parmi les préparations à base de mercure métallique, nous devons encore citer :

Le *Mercuriol*, mélange d'amalgames d'aluminium ou

de magnésium avec de la craie, qui renferme 40 p. 100 de mercure. Ce mélange, par l'action de l'eau, de l'air humide, se décompose très facilement avec mise en liberté de mercure qui se trouve très divisé au milieu de la masse de carbonate de chaux et d'alumine ou de magnésie. Cette forme convient particulièrement pour l'application de la méthode du sachet, imaginée par Welander.

Chlorures de mercure. — 1° *Chlorure mercurieux, Calomel*, Hg^2Cl^2 . — Le chlorure mercurieux se prépare par voie sèche (double décomposition entre le sulfate mercurieux et le chlorure de sodium), ou par voie humide (précipitation d'une solution d'azotate mercurieux par le chlorure de sodium). Dans le premier cas on le nomme *Calomel*, dans le second, *Précipité blanc*. On le fabrique aujourd'hui par union directe du bichlorure de mercure et du mercure. (Voyez l'ouvrage : *Industrie des composés du mercure*.)

Le protochlorure de mercure est solide, blanc, sans saveur, cristallisé lorsqu'il est sublimé, amorphe quand il est précipité. En présence du sel marin et des chlorures alcalins, il passe à l'état de bichlorure soluble. Il se volatilise sans fondre entre 400 et 500°. On doit le conserver dans des vases opaques.

Il porte des noms différents suivant son état de division. Le chlorure mercurieux sublimé, puis porphyrisé, se nomme *Mercure doux* ; le nom de *Calomel* est réservé au produit pulvérisé par la vapeur ou par condensation, et celui de *Précipité blanc* au produit préparé par voie humide. La substance connue sous le nom de *Calomelol* est du chlorure mercurieux associé à des substances

albumineuses (25 p. 100); c'est une poudre d'un blanc grisâtre, soluble dans 50 parties d'eau environ.

Le chlorure mercurieux est employé en médecine comme vermifuge et purgatif. Il entre dans la composition de nombreuses préparations, les *Bougies au calomel* (24 grammes de cire blanche, 1 gramme de calomel); le *Chocolat purgatif* (2 grammes de calomel, 3 grammes de poudre de Jalap, 31 grammes de chocolat); la *Poudre purgative* (1 gramme de calomel, 10 grammes de poudre de Jalap); *Pommade au calomel* (30 grammes de vaseline, 1 gramme de calomel), etc.

2° *Bichlorure de mercure ou Sublimé corrosif*, HgCl^2 . — Il se préparait anciennement par double décomposition entre le sulfate mercurique et le chlorure de sodium. On le fabrique aujourd'hui par l'action directe du chlore sur le mercure. (Voyez l'ouvrage : *Industrie des composés du mercure*.)

Le chlorure mercurique forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 265°, il se sublime à 300°. Il se dissout dans 16 parties d'eau, 4 parties d'éther et 3 parties d'alcool. Sa solubilité dans l'eau est accrue par la présence de chlorures alcalins, par suite de la formation de chlorures doubles. Les corps organiques comme le sucre le réduisent à l'état de calomel; il ne faut pas oublier cette propriété lors de son emploi comme antiseptique.

C'est un toxique énergique; son meilleur contrepoison est l'albumine (blanc d'œuf) avec laquelle il forme un composé insoluble, sans danger. C'est, après le biiodure de mercure, l'antiseptique et le microbicide le plus puissant. Comme antisypilitique, il ne produit pas de salivation. Il entre dans un grand nombre de médica-

ments importants : la *Liqueur de Van Swieten* renferme 1 gramme de sublimé, 904 grammes d'eau distillée et 96 grammes d'alcool ; le *Bain mercuriel* se compose de 20 grammes de sublimé et 20 grammes de sel ammoniac dissous dans 200 grammes d'eau, pour un bain ; le *Chlorol* est un désinfectant composé de 1 gramme de sublimé, 1 gramme de chlorure de sodium, 1 gramme d'acide chlorhydrique et 3 grammes de sulfate de cuivre dissous dans 1 000 grammes d'eau, etc.

Quand on précipite une solution de sublimé par un léger excès d'ammoniaque, on obtient le *Chlorure de mercurammonium*, ou chloramidure de mercure, NH_2HgCl , recommandé comme succédané du calomel dans le traitement de la syphilis. C'est une poudre blanche, soluble dans les acides et dans la solution de carbonate d'ammonium. Ses injections intramusculaires sont moins douloureuses à supporter que celles du calomel.

En remplaçant l'ammoniaque par l'urée, on obtient un composé analogue, $\text{CO}(\text{NH})_2\text{HgCl}_2$, proposé contre les éruptions syphilitiques.

L'*Albuminate de mercure* est un mélange d'albumine et de sublimé (0,4 p. 100), employé comme antiseptique. Le *Peptonate de mercure* renferme de 1 à 10 pour 100 de sublimé.

Chlorure double de mercure et d'ammonium,



Ils'obtient en faisant cristalliser un mélange de 2 molécules de chlorure d'ammonium et d'une molécule de bichlorure de mercure. Il forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau. Il est moins irritant que le sublimé, ce qui

le fait préférer à ce dernier pour les injections sous-cutanées.

Bromures de mercure. — Le *Bromure mercurieux*, Hg^2Br^2 , s'obtient en précipitant la solution de nitrate mercurieux par le bromure de sodium, ou en sublimant un mélange de sulfate mercurieux et de bromure de sodium. Il est plus simple de faire agir le mercure sur le bromure mercurique.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, peu employée comme succédané du calomel.

Le *Bromure mercurique*, HgBr^2 , se prépare d'une manière analogue au chlorure, en sublimant un mélange de sulfate mercurique et de bromure de sodium, ou mieux, par l'action directe du brome sur le mercure.

Il cristallise en lamelles brillantes, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est peu employé comme succédané du sublimé corrosif.

Iodures de mercure. — L'*Iodure mercurieux*, Hg^2I^2 , se prépare par combinaison directe de l'iode et du mercure.

On triture au mortier 10 parties de mercure avec 5 parties d'iode, additionnées de la quantité d'alcool strictement nécessaire pour faire une pâte liquide. Le produit prend d'abord une teinte rouge, par suite de la formation d'iodure mercurique, qui se transforme en iodure mercurieux vert en présence de l'excès de mercure. L'alcool assure un meilleur contact avec le mercure et empêche l'élévation de température qui pourrait résulter d'une réaction un peu vive. Il reste toujours dans le produit un peu d'iodure mercurique qu'on élimine par

des lavages à l'alcool ou encore à l'eau salée bouillante.

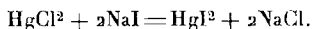
On pourrait aussi l'obtenir en agitant pendant un temps suffisant du calomel avec une solution d'iodure de potassium, mais la transformation du calomel n'est jamais complète.

Il se forme cristallisé lorsqu'on met en présence des vapeurs d'iode et de mercure.

L'iodure mercurieux employé en pharmacie est une poudre amorphe d'un vert clair, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il rougit dès 70°. Cristallisé, il fond à 290° et bout à 310°. Il doit être conservé à l'abri de la lumière sans quoi il noircit par suite de la mise en liberté de mercure. Il est employé contre la scrofule et la syphilis, sous la forme de pilules ou de pommades.

L'*Iodure mercurique*, HgI_2 , se forme quand on triture au mortier 10 parties de mercure avec 12 parties d'iode.

On le prépare, par double décomposition entre le chlorure mercurique et l'iodure de sodium,



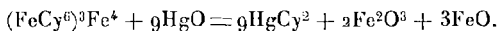
On dissout séparément, dans un litre d'eau, 10 kilogrammes d'iodure de potassium et 8 kilogrammes de sublimé corrosif, et on verse la solution d'iodure dans la solution de chlorure. Il se forme un précipité rouge vif d'iodure mercurique, on le lave par décantation avec de l'eau distillée, on l'égoutte sur toile et on le sèche (Codex). Les proportions précédentes correspondent à un léger excès d'iodure alcalin qui reste en solution sous la forme d'iodohydrargyrate de potassium, et se trouve perdu. On évite cet inconvénient en ajoutant encore de petites quantités de sublimé jusqu'à ce qu'une nouvelle addition en produise plus de précipité d'iodure mercurique.

L'iodure mercurique pharmaceutique est une poudre amorphe d'un beau rouge, à peu près insoluble dans l'eau froide. Chauffé, il devient jaune, et reprend lentement sa couleur primitive après refroidissement. Il se dissout facilement dans les solutions des iodures alcalins, pour former des sels doubles qui peuvent le remplacer dans ses applications médicales. Parmi ces composés, citons l'*Iodure double de potassium et de mercure*, HgI^2_2KI , en cristaux jaunâtres; l'*Iodure de mercure et de lithium*, HgI^2_2LiI , en poudre rouge; l'*Iodure double de mercure et de baryum*, HgI^2BaI^2 , en cristaux jaunâtres; l'*Iodure double de mercure et de cuivre*, $2\text{HgI}^2\text{Cu}^2\text{I}^2$, poudre cristalline rouge; le *Chloroiodure de mercure*, $\text{HgI}^2_2\text{HgCl}^2$, poudre cristalline rouge soluble dans l'alcool. Toutes ces substances sont utilisées comme antisypilitiques. L'iodure de mercure et de potassium est fréquemment employé comme antiseptique comparable au sublimé; il forme la base du *Sirop de Gibert*.

Le *Sel de Boutigny* est un mélange d'iodure mercurique, de calomel et de sublimé.

Cyanure de mercure, $\text{Hg}(\text{CN})^2$. — On peut le préparer en saturant l'acide cyanhydrique par l'oxyde de mercure, en évitant un excès d'oxyde de mercure, sans quoi le produit serait mélangé d'oxycyanure.

Il est plus économique de décomposer le bleu de Prusse par l'oxyde de mercure,



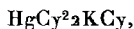
On réduit en poudre fine 4 kilogrammes de bleu de Prusse et 3 kilogrammes d'oxyde rouge de mercure; on porte à l'ébullition avec 25 litres d'eau dans une mar-

mite de fonte émaillée. Quand le mélange a pris une teinte brune, on filtre, on fait bouillir le résidu avec 15 à 20 litres d'eau, on filtre de nouveau. Les deux solutions sont mélangées et évaporées jusqu'à ce qu'il se forme une légère pellicule à la surface du liquide. On laisse cristalliser dans un lieu frais, on laisse égoutter les cristaux dans un entonnoir et on les sèche à l'étuve au-dessous de 100°.

Lorsque la cristallisation est aiguillée et confuse, c'est que le produit est mélangé d'oxycyanure de mercure; il suffit alors d'ajouter un peu d'acide cyanhydrique.

Le cyanure de mercure forme des prismes transparents, anhydres, à base carrée. Il se dissout dans 8 à 10 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante, et dans 20 parties d'alcool à la température ordinaire. Il est décomposé par la chaleur en mercure et cyanogène. C'est un antiseptique puissant, moins caustique que le sublimé. Il sert comme antisypilitique. On a proposé contre le croup et la diphtérie des gargarismes d'une solution de cyanure mercurique à 0,01 p. 1000.

Le Cyanure double de mercure et de potassium,



qui se prépare très facilement par ébullition d'une solution d'iodure de potassium (4 mol.) avec l'oxyde de mercure (1 mol.), forme des cristaux incolores. Il remplace parfois le cyanure de mercure dans ses applications. Il présente l'avantage d'être d'une préparation plus facile.

Oxycyanure de mercure, $\text{HgO}, \text{HgCy}^2$. — On l'obtient en portant à l'ébullition une solution diluée de

cyanure de mercure (1 mol.) avec l'oxyde rouge de mercure (1 mol.), jusqu'à dissolution de ce dernier. Par refroidissement l'oxycyanure de mercure se dépose sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

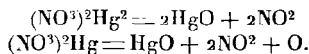
C'est un antiseptique puissant, utilisé à l'extérieur, contre la diphthérie, l'érysipèle et les maladies de peau ; il est 10 fois plus antiseptique que le sublimé. On emploie sa solution à 0,6 p. 100, comme antiseptique, en chirurgie. *L'Injction Hirsch* est une solution d'oxycyanure au centième, additionnée de 0,4 p. 100 d'Acoïne, elle est indolore.

Oxydes de mercure.— *L'Oxyde mercurieux*, Hg^2O , obtenu en précipitant une solution d'azotate mercurieux par la soude, est une poudre noire peu stable, dissociée par la lumière ou la chaleur en mercure et oxyde mercurique.

Il sert à la préparation de l'*Eau phagédénique noire*, du *Mercuré soluble de Mascagni*, et de quelques autres préparations aujourd'hui à peu près abandonnées.

L'Oxyde mercurique, HgO , se prépare par voie sèche ou par voie humide.

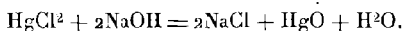
Par *voie sèche*, on décompose le nitrate mercurieux ou mercurique par la chaleur,



Dans des matras à fond plat de 4 litres environ, on introduit 1 kilogramme de mercure, 800 grammes d'acide nitrique officinal dilué avec 1 litre d'eau. Quand le mercure est disparu, on chauffe doucement au bain de sable jusqu'à dessiccation de la masse. Ensuite, on

élève doucement la température à 300° environ et on la maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Il faut éviter d'atteindre 400°, car à cette température l'oxyde se décompose en mercure et oxygène. On le laisse refroidir et on trouve dans les matras l'oxyde de mercure sous la forme d'une poudre cristalline rouge, c'est l'*Oxyde rouge de mercure*.

Par *voie humide*, on précipite une solution de sublimé, à froid, par la soude,



On dissout 1 kilogramme de sublimé dans 20 litres d'eau, et on dilue à 10 litres, 1 kg. 4 de lessive de soude pure à 36° B^e, puis on verse peu à peu le sublimé dans la soude. Le précipité est lavé par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent, puis, égoutté et séché. Il faut avoir soin de verser le sublimé dans la soude, et non la soude dans le sublimé, sans quoi le produit pourrait être mélangé d'oxychlorure de mercure. La dessiccation doit se faire à une température aussi basse que possible, car sous l'action de la chaleur l'oxyde de mercure précipité, ou *Oxyde jaune de mercure*, devient rouge et moins actif.

L'oxyde rouge de mercure est une poudre cristalline d'un aspect micacé. L'oxyde jaune est amorphe, très divisé et plus actif que l'oxyde rouge aussi bien au point de vue de ses propriétés chimiques que de son action physiologique.

L'oxyde de mercure est surtout employé pour l'usage externe, comme caustique et antiseptique. Il entre dans diverses pommades ophtalmiques (*Pommades de Lyon*,

de la veuve Farnier, de Régent (1), etc.). Anciennement, on utilisait surtout l'oxyde rouge, mais on lui substitue de plus en plus l'oxyde jaune à cause de sa plus grande activité.

L'Eau phagédénique jaune est formée d'oxyde jaune de mercure, mélangé d'une quantité variable d'oxychlorure, en suspension dans l'eau ; il résulte de l'action de la chaux sur une solution de chlorure mercurique. On utilise aussi pour injections sous-cutanées la solution d'oxyde de mercure à 1, 2 et 10 p. 100 dans une solution aqueuse de formiamide.

Sulfure de mercure, HgS. — Le sulfure de mercure, ou *cinabre*, constitue le principal minerai de mercure. Préparé par l'union du soufre et du mercure, il est tantôt noir (*éthiops minéral*), tantôt rouge (*vermillon*).

Le sulfure noir de mercure se prépare en triturant 3 parties de mercure avec 1 partie de soufre ; on chauffe pour terminer la réaction et chasser l'excès de soufre. Ce produit peut être sublimé, il donne alors des aiguilles rougeâtres, semblables au cinabre.

Le sulfure de mercure obtenu par trituration est une substance noire, insoluble dans l'eau. Chauffé au contact de l'air il fournit du mercure et du gaz sulfureux. Il est employé en fumigations sèches ou humides. Il entre dans quelques préparations anciennes, telles que la *Poudre escharrotique d'Antoine Dubois*, la *Poudre tempérante de Siah*, etc.

Iodate de mercure, $(\text{IO}^3)^2\text{Hg}$. — On l'obtient en

(1) Vaseline 18, Oxyde rouge 1, acétate de plomb 1, camphre pulvérisé 0,18.

précipitant une solution d'iodate de potassium ou de sodium concentrée par une solution de nitrate mercurique concentrée ; le précipité est lavé avec aussi peu d'eau que possible, puis séché.

C'est une poudre blanche amorphe, presque insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau chargée de sel marin ou d'iodure de potassium. Il est employé par Ruhemann¹, en injections intraparenchymateuses, dans toutes les périodes de la syphilis. Il ne produit pas d'effets secondaires nuisibles à l'organisme, principalement sur les reins.

Sulfates de mercure. — Le *Sulfate mercurieux*, SO^4Hg_2 , se prépare en triturant 11 parties de mercure avec 18 parties de sulfate mercurique et 6 parties d'eau, on chauffe doucement pour terminer la réaction.

Le sulfate mercurieux est une poudre cristalline blanche, soluble dans 500 parties d'eau froide. Il servait autrefois à la préparation du calomel, mais il n'est plus employé.

Le *Sulfate mercurique*, SO^4Hg , se prépare en attaquant 20 parties de mercure par 12 parties d'acide sulfurique concentré, à chaud. Il se dégage du gaz sulfureux qui peut servir à la préparation des sulfites. Vers la fin de l'opération, on chauffe jusqu'à dessiccation de la masse.

Le sulfate mercurique est une poudre cristalline blanche, inaltérable à l'air ; il noircit à la lumière. Il servait anciennement à préparer le sublimé. Il sert encore à la préparation du sulfate basique de mercure ou *Turbith minéral*.

Le *Sulfate basique de mercure*, $\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{HgO}$, se prépare en projetant, dans 15 parties d'eau bouillante,

1 partie de sulfate mercurique finement pulvérisé ; on agite continuellement pour favoriser la dissociation du sulfate. On décante la liqueur acide, on lave à l'eau chaude, on égoutte sur toile et on fait sécher. Il faut employer un sulfate mercurique exempt de sulfate mercurieux pour avoir un beau produit.

C'est une poudre jaune, amorphe, de couleur citron, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante (1 p. 600). Chauffé, il devient rouge, puis se décompose en gaz sulfureux, mercure et oxygène. Il est employé comme émétique et antiherpétique ; il entre dans la composition de pommades antiseptiques.

La *Sublimine* est une combinaison de 3 mol. de sulfate de mercure avec 8 mol. d'éthylènediamine. Elle forme des aiguilles blanches très solubles dans l'eau, renfermant 43 p. 100 de mercure. C'est un antiseptique égal au sublimé et moins toxique.

Hyposulfite double de mercure et de potassium, $3(S^2O^3)Hg + 5S^2O^3K^2$. — On porte à l'ébullition 2 parties d'hyposulfite de potassium dissous dans 10 parties d'eau avec 2 parties d'oxyde mercurique ; l'oxyde se dissout, on obtient par refroidissement des aiguilles incolores d'hyposulfite double de potassium et de mercure.

En raison de sa solubilité dans l'eau, l'hyposulfate double de mercure et de potassium a été proposé contre la syphilis en injections hypodermiques ; mais il présente le grave inconvénient de s'altérer rapidement, et de se colorer en noir par suite de la formation de sulfure de mercure. Il doit toujours être préparé un jour ou deux avant son emploi.

Azotates de mercure. — L'*Azotate mercurieux*, $(\text{NO}^3)_2\text{Hg}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, s'obtient par le contact à froid de :

Mercure.	100 parties
Acide nitrique officinal.	100 —
Eau	50 —

On abandonne le tout dans un endroit frais ; après 2 à 3 jours l'azotate mercurieux a cristallisé. On décante les eaux-mères qui renferment un mélange d'azotates mercurieux et mercurique, on les évapore à sec et on les calcine pour en faire de l'oxyde mercurique. Les cristaux sont égouttés sur un entonnoir, lavés à l'acide nitrique dilué, puis séchés rapidement sur du papier. On les conserve à l'abri de la lumière dans des flacons bien bouchés.

Il forme des prismes clinorhombiques, légèrement efflorescents, fusibles à 70° . Il est dissocié par l'eau en acide libre et sel basique. Il sert à la préparation du turbith nitreux. Sa solution, précipitée par l'ammoniaque au $\frac{1}{50}$, fournit une substance dont la composition est approximativement : $\text{Hg}^2\text{O} + \text{NO}^3\text{Hg}^2\text{NH}^2$, et qui est connue sous le nom de *Mercur soluble d'Hahnemann*. Cette préparation, à peu près abandonnée aujourd'hui, est une poudre noire, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique.

L'*Azotate mercurieux basique, ou Turbith nitreux*, $\text{NO}^3\text{Hg} - \text{HgOH}$, s'obtient en projetant dans 10 parties d'eau bouillante, 1 partie d'azotate mercurieux, pulvérisé aussi finement que possible. La masse devient jaune verdâtre, on agite jusqu'à ce que la décomposition soit totale, on laisse déposer, on lave à l'eau froide par

décantation, on égoutte sur toile et on sèche. Il faut éviter de laver à l'eau chaude, car ce composé finit par s'altérer et par renfermer du mercure métallique. Le produit doit être conservé à l'abri de la lumière.

C'est une poudre amorphe, jaune, insoluble dans l'eau. Il est employé comme succédané de l'oxyde de mercure.

L'*Azotate mercurique*, $(\text{NO}^3)^2\text{Hg}$, se prépare en mettant en contact :

Mercure	100 parties.
Acide azotique officinal.	165 —
Eau distillée.	35 —

Quand le mercure est dissous, on évapore la solution jusqu'à 225 parties. La liqueur ainsi obtenue constitue la solution officinale de nitrate mercurique.

C'est un liquide incolore très dense ($D = 2,246$). Il est employé comme caustique, mais son action est douloureuse.

Traité par un excès d'eau, il fournit des azotates basiques tels que : $(\text{NO}^3)^2\text{Hg}, 2\text{HgO}, \text{H}^2\text{O}$, obtenu avec l'eau froide, $(\text{NO}^3)^2\text{Hg}, 5\text{HgO}$, obtenu avec l'eau chaude. Le mélange de ces deux produits constitue une poudre jaune qu'on a aussi désignée sous le nom de turbith nitreux, mais qu'il ne faut pas confondre avec le turbith nitreux provenant du nitrate mercurieux.

Fluosilicate de mercure, $\text{SiF}^6\text{Hg} + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en neutralisant l'acide fluosilicique par l'oxyde de mercure; la solution est évaporée jusqu'à cristallisation.

Le fluosilicate de mercure forme des cristaux hyalins,

prismatiques, facilement solubles dans l'eau. Il possède vis-à-vis des microbes pathogènes une puissance antiseptique qui est double de celle du sublimé. Il s'emploie dans le traitement des plaies opératoires, des abcès chauds et froids, de l'eczéma, etc.

SELS ORGANIQUES

On les prépare généralement par l'action de l'oxyde de mercure sur l'acide, ou sur le composé qui fait passer l'oxyde de mercure à l'état soluble, les proportions à employer se calculent facilement étant donnée la composition du sel à préparer. Il sont tous employés comme antisiphilitiques.

Acétate de mercure, $(\text{CH}^3\text{-CO}^2)^2\text{Hg}$. — C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau. Il est utilisé comme antisiphilitique, et comme antiseptique pour l'usage externe.

Oléate de mercure. — La solution d'oxyde jaune de mercure dans l'acide oléique est employée aux concentrations de 10, 15, 20 et 25 p. 100 d'oxyde de mercure, comme antisiphilitique, et comme antiseptique contre certaines maladies de peau.

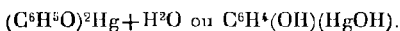
Lactate de mercure, $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Hg}$. — C'est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. En solution aqueuse au centième il a été recommandé, comme médicament interne, contre la syphilis.

Succinimide mercurique, $[\text{C}^2\text{H}^4(\text{CO})^2\text{N}]^2\text{Hg}$. —

La succinimide mercurique, obtenue par union de la succinimide avec l'oxyde jaune de mercure, est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau. Elle a été recommandée, en injections sous-cutanées, comme anti-syphilitique et antiseptique local.

Benzoate de mercure, $(C^6H^5-CO^2)^2Hg + H^2O$. — C'est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans une solution de benzoate d'ammonium ou de chlorure de sodium. Il est utilisé contre la syphilis et les maladies de peau.

Phénate de mercure, *Mercuriophénol*. —



On l'obtient en chauffant le phénol avec l'oxyde jaune de mercure en présence d'une petite quantité de soude.

C'est une poudre grisâtre ou gris rosé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, et dans l'acide acétique. C'est un antisiphilitique et un antiseptique.

Le *Mercuriochlorure du phénol* ou *Sublimophénol*, $C^6H^4(OH)(HgCl)$, se sépare comme le précédent en remplaçant l'oxyde de mercure par le sublimé. Il est doué de propriétés analogues.

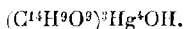
Salicylate de mercure, $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO_2 \\ O \end{array} \right\rangle Hg$. — On le prépare en chauffant au bain-marie l'acide salicylique et l'oxyde de mercure en présence d'eau.

C'est une poudre blanche qui renferme 59 p. 100 de mercure, insoluble dans l'eau, soluble dans les solutions de chlorure de sodium. Il est employé comme antiseptique et antisiphilitique.

Thymolate de mercure. — C'est un sel basique dont la composition se rapproche de $C^{10}H^{13}Hg.OH$. Il forme une poudre jaune rougeâtre, insoluble dans l'eau. Il est employé, seul, ou sous la forme de *Thymolacétate de mercure*, $(CH^3-CO^2)^2Hg + (CH^3-CO^2C^{10}H^{13}O)Hg$, poudre blanche insoluble dans l'eau; de *Thymosalicylate*, de *Thymolnitrate*, de *Thymolsulfate*, etc.

Gallate de mercure, $[C^6H^2(OH)^3CO^2]^2Hg$. — C'est une poudre amorphe d'un gris foncé; insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis. Il renferme 37 p. 100 de mercure. Il est utilisé comme antisypilitique, sous la forme de pilules.

Tanate de mercure. — C'est une poudre d'un brun verdâtre, obtenue en chauffant au bain-marie le tanin et l'oxyde jaune de mercure en présence d'eau. Sa composition est variable² elle se rapproche de :



Il renferme environ 50 p. 100 de mercure. Il est insoluble dans les solvants usuels. On l'utilise comme succédané du précédent.

Phénolsulfonates de mercure. — L'*Astérol* est du para-phénolsulfonate de mercure, ou plus exactement une combinaison de para-phénolsulfonate de mercure et de tartrate double d'ammonium et de potassium.

On sature l'acide para-phénolsulfonique par l'oxyde de mercure, on ajoute le tartrate double dans la proportion de 4 molécules pour 1 molécule de para-phénolsulfonate, et on fait cristalliser. Il est employé comme succédané du sublimé.

Le *Phénégol* résulte de l'action de l'azotate mercurique sur l'acide para-phénolsulfonique en présence de la soude. Sa constitution n'a pas été donnée. Il présenterait l'avantage de ne pas coaguler les albuminoïdes.

L'*Hermophényle* est du phénoldisulfonate de mercure et de sodium, $C^6H^2(OH)(HgOH)(SO^3Na)^2$. C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau (22 p. 100) ; sa solution ne coagule pas les albuminoïdes.

Tous ces composés sont employés comme antiseptiques. Ils sont relativement peu toxiques.

Mercuriol. — C'est un nucléate de mercure, qui se prépare en précipitant une solution de sublimé par une solution alcaline de nucléine. Il forme une poudre d'un blanc jaunâtre, peu soluble dans l'eau. Il renferme 10 p. 100 de mercure.

Le *Caséinate de mercure*, préparé d'une manière analogue, renferme 7 p. 100 de mercure.

Chologènes. — On désigne ainsi des combinaisons du mercure avec des substances végétales aromatiques, laxatives et cholagogues, et avec des essences antispasmodiques (camphre, mélisse, carvi). Ces substances sont employées contre la cholélithiase.

CHAPITRE XIX

COMPOSÉS DU BISMUTH

Les sels de bismuth sont très employés comme antiseptiques et astringents intestinaux. Le plus important d'entre eux est le sous-nitrate de bismuth, que l'indus-

trie pharmaceutique fabrique en grosses quantités; il est aussi connu sous le nom impropre de bismuth. Un certain nombre d'autres sels, surtout organiques, ont également reçu des applications médicales.

SELS MINÉRAUX

Bismuth. — Le bismuth se rencontre le plus souvent à l'état natif, parfois à l'état de sulfure, Bi^2S^3 , ou d'oxyde. L'industrie le sépare de sa gangue par une simple fusion, lorsqu'il est à l'état natif; ou par une fusion réductrice en présence de charbon, lorsqu'il est à l'état d'oxyde; quant au sulfure on lui fait subir un grillage préalable.

Ce bismuth doit être raffiné; il renferme des quantités notables de plomb, d'arsenic, d'antimoine, de fer, de nickel, d'argent, de cuivre et même de tellure. On lui fait subir une purification imparfaite, par voie sèche, en le fondant en présence de salpêtre. On peut aussi éliminer chacune des impuretés par un traitement approprié; le cuivre s'enlève par une fusion en présence de sulfure de sodium, les métaux précieux peuvent être éliminés par l'action du zinc, ainsi que dans la métallurgie du plomb, l'arsenic et antimoine, en plongeant une barre de fer dans le métal fondu.

Il est extrêmement difficile d'obtenir, par voie sèche, un métal tout à fait pur. Pour obtenir du bismuth chimiquement pur, il faut partir de l'oxyde de bismuth pur que l'on réduit par le charbon.

L'industrie pharmaceutique emploie le bismuth pur du commerce qui renferme environ 99 p. 100 de bismuth. Les impuretés s'y trouvant encore sont éliminées

au cours des réactions qui transforment ce métal dans ses formes pharmaceutiques.

Le bismuth est un métal blanc à reflets rosés, qui cristallise en rhomboèdres voisins du cube. Il fond à 286°. Il sert à la préparation des composés du bismuth.

Bromure de bismuth, BiBr^3 . — Le bromure de bismuth, qui résulte de l'action des vapeurs de brome sur le bismuth, sert à la préparation de l'*Oxybromure de bismuth*. Le bromure de bismuth est broyé avec 2 fois son poids d'eau, et la bouillie est projetée dans 10 fois son poids d'eau chaude. Le précipité est lavé par décantation, puis égoutté et séché.

L'*oxybromure* est une poudre fine, jaunâtre, insoluble dans les dissolvants usuels. Il a été recommandé dans les cas de dyspepsies nerveuses, ainsi que dans les manifestations hystériques accompagnées de gastralgie et de vomissements.

Iodure de Bismuth, BiI^3 . — On l'obtient en précipitant la solution de nitrate de bismuth par une solution d'iodure de potassium.

C'est une poudre brune insoluble dans l'eau. Il forme avec les iodures alcalins des iodures doubles solubles. L'*Iodure de sodium et de bismuth*, $\text{BiI}^3, 4\text{NaI}$, qui forme des cristaux rouges solubles, a été proposé comme antiseptique.

Associé à la cinchonidine il a été proposé par Robin, sous le nom d'*Erythrol*, pour le traitement des dyspepsies.

L'iodure de bismuth est décomposé par l'eau bouillante pour donner : l'*Oxyiodure de bismuth*, BiOI , poudre amorphe brune, employée comme antiseptique intestinal.

Oxyde de bismuth. — L'*Oxyde anhydre de bismuth*, Bi^2O^3 , se prépare en précipitant à l'ébullition le nitrate de bismuth par un alcali.

On obtient ainsi une poudre jaune clair, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux, mais inattaquable par les acides organiques. Il sert parfois comme succédané du sous nitrate de bismuth.

La préparation de l'*Oxyde de bismuth hydraté*, $\text{Bi}(\text{OH})^3$, est plus délicate. On ne peut se contenter de précipiter à froid la solution d'un sel de bismuth par un alcali, car le précipité obtenu est toujours mélangé de sels basiques. On ne peut le débarrasser de ce dernier que par ébullition avec un excès d'alcali, mais en même temps l'hydrate de bismuth devient anhydre et ne possède plus les propriétés nécessaires à ses applications. Cet hydrate de bismuth sert en effet à la préparation de nombreux sels organiques de bismuth, dont les acides correspondants ne se combinent qu'à l'oxyde hydraté, et laissent l'oxyde anhydre inattaqué.

Pour obtenir l'oxyde de bismuth hydraté exempt de sel basique, on le précipite par un acide d'une solution alcaline. On profite de la propriété que possède l'oxyde de bismuth de se dissoudre dans la potasse en présence de glycérine ou de mannite.

On commence par dissoudre l'azotate de bismuth cristallisé dans l'eau, en présence de glycérine, puis on verse dans une solution de potasse contenant assez d'alcali pour que celui-ci soit en excès; enfin, on sature par l'acide sulfurique dilué, en ayant soin de ne pas ajouter trop d'acide; il vaut mieux laisser à la liqueur une réaction légèrement alcaline. On obtient ainsi un produit gélatineux, blanc, d'hydrate de bismuth pur. On le lave

et on l'emploie pour la préparation de divers sels de bismuth. Il retient toujours de faibles quantités de potasse ; mais ceci n'est pas un grand inconvénient, car les sels de bismuth organiques qu'il sert à préparer sont généralement insolubles, tandis que les sels de potassium correspondants sont solubles dans l'eau.

Azotate de bismuth, $(\text{NO}^3)^3\text{Bi} + 5\text{H}^2\text{O}$. — On attaque le bismuth concassé (2 kilogrammes), par l'acide nitrique (4 kg., 6 d'acide officinal) dilué avec de l'eau distillée (4 kg., 4). On chauffe, vers la fin, pour terminer la dissolution du métal. Dès qu'elle est complète, on ajoute assez d'eau distillée pour provoquer un commencement de précipitation. On filtre, on concentre à pellicule et on laisse cristalliser. L'addition d'eau jusqu'à formation d'un léger précipité a pour but d'éliminer l'arsenic, qui se trouve ainsi précipité à l'état d'arséniat de bismuth. Les cristaux de nitrate de bismuth sont lavés avec de l'acide nitrique dilué au cinquième. Les liqueurs mères sont étendues d'eau, puis additionnées de carbonate de soude, en laissant la liqueur légèrement acide de façon à ne précipiter que de l'azotate basique de bismuth ; celui-ci pourra servir à la préparation de l'azotate cristallisé, ou encore de l'oxyde de bismuth.

Le nitrate de bismuth cristallise en prismes tricliniques, transparents, déliquescents, fusibles vers 26° . Il est soluble dans l'acide nitrique à 83 p. 1000 ; une proportion d'eau plus élevée précipite du nitrate basique. Il sert à la préparation du sous-nitrate de bismuth ou azotate basique.

Azotate basique de bismuth, Blanc de fard, Magistère

de bismuth. — L'azotate de bismuth cristallisé est broyé avec 4 parties d'eau. La bouillie ainsi formée est versée, en agitant, dans 20 parties d'eau bouillante. On recueille le précipité sur toile, ou mieux sur des filtres en flanelle, car la toile est rapidement mise hors d'usage par la solution acide; on le lave avec 5 parties d'eau distillée froide et on sèche à une douce chaleur. Il est important de se servir d'eau distillée et non d'eau ordinaire; car le bismuth commercial peut renfermer du plomb qui serait précipité en même temps que le nitrate basique de bismuth à l'état de sulfate. Il faut en outre respecter les proportions précédentes si l'on veut obtenir un produit de composition constante.

Les eaux mères sont additionnées de carbonate de soude, afin de précipiter le bismuth resté en solution. Le précipité est transformé en nitrate cristallisé.

Le sous-nitrate de bismuth est une poudre d'un blanc nacré. Il est inaltérable à l'air et à la lumière quand il est pur, mais il se colore assez rapidement au contact de certaines matières organiques. Il est insoluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction acide, due à une perte d'acide azotique, par dissociation.

Il est formé par un mélange des deux sels basiques: $\text{NO}^3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})^2$ et $\text{NO}^3 \cdot \text{BiO} \cdot \text{BiO}(\text{OH})$, dans lequel domine le premier de ces composés lorsqu'on le prépare avec les proportions précédemment indiquées. Il renferme de 79 à 82 p. 100 d'oxyde Bi^2O^3 .

Il est souvent employé en nature et administré à l'intérieur, en poudre, en pilules, en tablettes, en potions, comme antiseptique et astringent intestinal. Il paraît agir à la fois par ses deux éléments constituants, l'oxyde de bismuth et surtout l'acide azotique. On l'emploie

aussi, à l'extérieur, en poudre ou en pommades contre l'eczéma et les abcès.

Phosphate de bismuth. — Le phosphate de bismuth, PO^3Bi , est une poudre blanche insoluble dans l'eau qui n'est pas employée.

On utilise, sous le nom de *Phosphate de bismuth soluble*, une substance facilement soluble dans l'eau, qui, à côté de l'acide phosphorique et de la soude, renferme environ 20 p. 100 d'oxyde de bismuth. C'est un astringent intestinal qui a été recommandé de préférence dans les diarrhées aiguës des adultes, la tuberculose intestinale, le choléra infantile.

Carbonate basique de bismuth, $\text{CO}^3(\text{BiO})^2$. — Il s'obtient par double décomposition, entre une solution de nitrate de bismuth et une solution de carbonate de soude. Vers la fin de l'opération il est bon de chauffer afin de décomposer le nitrate basique de bismuth qui pourrait s'y trouver mélangé.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il est peu employé, comme astringent intestinal.

Borate de bismuth, BO^3Bi . — Pour le préparer on chauffe au bain-marie l'oxyde de bismuth gélatineux préparé, ainsi qu'il a été dit, avec une solution aqueuse d'acide borique.

On obtient ainsi une poudre blanche, insoluble dans l'eau, proposée comme astringent intestinal.

Sulfocyanure de bismuth. — Le sulfocyanure de bismuth, obtenu en précipitant la solution d'un sel

de bismuth par le sulfocyanure d'ammonium, n'est pas employé en nature. Mais le *Sulfocyanure double de bismuth et de quinoléine*, $(C^9H^7N.HSCN)^2.Bi(SCN)^3$, poudre granuleuse, rouge orange, d'odeur forte, insoluble dans l'eau, fusible à 76° , a été employée avec succès contre les ulcères variqueux et syphilitiques, sous le nom de *Crurine*.

Permanganate de bismuth, $(MnO^4)^3Bi$. — On le prépare, à l'état de pureté, en saturant par l'oxyde de bismuth précipité, l'acide permanganique obtenu par l'électrolyse du permanganate de potassium (voyez page 205).

C'est une poudre brune, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués, douée de propriétés antiseptiques. Il est employé en poudre pour les blessures et les abcès.

SELS ORGANIQUES

Les sels organiques du bismuth se préparent en chauffant au bain-marie l'acide (ou le phénol) correspondant avec l'oxyde de bismuth hydraté pur, préparé ainsi qu'il a été dit (page 306). On ne peut employer pour ces préparations l'oxyde de bismuth obtenu par ébullition du nitrate de bismuth avec la soude ou la potasse, car il n'est pas attaqué par les acides organiques. Il est facile de trouver les proportions à employer lorsqu'on connaît la composition des substances à préparer.

Valérianate de bismuth, $(C^5H^9O^3)^3Bi, 2Bi(OH)^3(3)$
— C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il

est utilisé comme sédatif et antispasmodique, contre l'épilepsie.

Lactate de bismuth, $C^3H^5O^3 \cdot Bi \cdot C^3H^4O^3$. — C'est une poudre cristalline blanche difficilement soluble dans l'eau. Il est parfois utilisé comme succédané du sous-nitrate de bismuth.

Citrate de bismuth, $C^6H^5O^7Bi$. — Il forme une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque. Il est employé comme astringent intestinal, de préférence à l'état de citrate double de bismuth et d'ammonium, qui a l'avantage d'être soluble.

Benzoate de bismuth, $(C^6H^5CO^2)^3Bi$. — C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux. Il est peu utilisé comme astringent intestinal. On l'a proposé comme succédané de l'iodoforme pour le pansement des blessures.

On peut le remplacer par le benzoate basique ou *Sous-benzoate de bismuth*, $(C^7H^5O^2)^3Bi \cdot Bi(OH)^3$, poudre blanche insoluble, qui renferme 65 à 70 p. 100 d'oxyde de bismuth Bi^2O^3 .

Phénate de bismuth, $C^6H^5O \cdot Bi(OH)^2$. — Il se présente sous la forme d'une poudre grise, insoluble dans l'eau. Il est utilisé comme antiseptique intestinal.

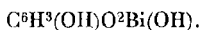
Salicylate de bismuth, $(C^7H^5O^3)^3Bi \cdot Bi^2O^3$. — C'est une poudre microcristalline blanche, insoluble dans l'eau. Il renferme 63 à 64 p. 100 d'oxyde de bismuth, Bi^2O^3 . C'est un excellent antiseptique intestinal. Il est très employé.

Le *Salicylate de bismuth et de sodium* est un mélange à molécules égales de salicylate de bismuth et de salicylate de sodium, qui remplace parfois le précédent.

L'*Iodyline* est un iodosalicylate de bismuth, non irritant, proposé comme succédané de l'iodure de méthyle.

Résorcinate de bismuth. — C'est une poudre brun jaunâtre, insoluble dans l'eau, de composition variable, qui renferme environ 40 p. 100 d'oxyde de bismuth, Bi^2O^3 . Il est employé contre les fermentations anormales de l'estomac.

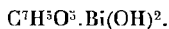
Pyrogallate de bismuth, Helcosol,



— Il forme une poudre amorphe, jaune, insoluble dans l'eau qui renferme 60 p. 100 d'oxyde Bi^2O^3 .

C'est un antiseptique, dont l'action, à l'intérieur, est comparable à l'action du salol; à l'extérieur, on l'emploie comme succédané du dermatol.

Sous-gallate de bismuth, Dermatol,



— C'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, qui renferme 55 p. 100 d'oxyde Bi^2O^3 . Il est employé comme antiseptique et astringent intestinal. A l'extérieur, on l'emploie en pommades contre les brûlures, les engelures, l'herpès et l'eczéma.

L'*Airol* est un oxyiodogallate de bismuth,

$C^6H^2(OH)^3CO^2Bi \left\langle \begin{array}{l} OII \\ I \end{array} \right.$, qui s'obtient en chauffant au bain-marie l'acide gallique avec l'oxyiodure de bismuth en présence d'eau.

Il forme une poudre gris verdâtre, insoluble, utilisée comme succédané de l'aristol.

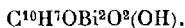
Le *Bismal* est un méthylènedigallate de bismuth, $4C^{15}H^{12}O^{10}, 3Bi(OH)^3$, qui se prépare en faisant réagir l'oxyde de bismuth hydraté sur le produit de condensation de l'acide gallique avec la formaldéhyde.

C'est une poudre grise, qui paraît être un excellent astringent intestinal.

Tanate de bismuth. — Il forme une poudre jaune, insoluble, de composition variable. Il a été proposé comme succédané du dermatol.

L'*Ibit*, $C^6H^2(OH)^2(CO^2H).O.CO.C^6H^2(OH) \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right. > BiI$, résulte de la combinaison du tanin avec l'oxyiodure de bismuth. C'est une poudre gris verdâtre, insoluble, inodore, insipide. Il a été proposé comme antiseptique, succédané de l'airol.

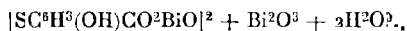
β. Naphtolate de bismuth, *Orphol*,



— C'est une poudre d'un gris jaunâtre, qui devient plus foncée avec le temps. Il est insoluble et renferme de 76 à 77 p. 100 d'oxyde Bi^2O^3 . C'est un antiseptique, succédané du salol

Phénolsulfonate de bismuth. — Il forme une poudre un peu rosée, partiellement soluble dans l'eau. C'est un antiseptique intestinal.

Thioforme, Dithiosalicylate de bismuth,



Il se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre insoluble, renfermant 72 p. 100 d'oxyde Bi^2O^3 . C'est un antiseptique proposé comme succédané de l'iodoforme.

Bismutose, Bismon. — C'est une combinaison albumineuse de bismuth qui renferme environ 66 p. 100 de substance albumineuse et 22 p. 100 d'oxyde de bismuth. On le prépare en ajoutant de l'oxyde de bismuth à une solution alcaline d'albumine à chaud. Il forme une poudre blanche inodore, insipide, lentement soluble dans l'eau froide. Il est utilisé comme succédané du sous-nitrate de bismuth.

Le *Pancréatinate de bismuth* est une poudre d'un blanc jaunâtre, soluble, qui renferme environ 10 p. 100 d'oxyde Bi^2O^3 . — Le *Peptonate de bismuth* est une poudre gris jaunâtre, soluble, qui renferme environ 4,5 p. 100 d'oxyde Bi^2O^3 . On les prépare en chauffant au bain-marie la pancréatine ou la peptone avec l'oxyde de bismuth. Ils sont employés comme succédanés du sous-nitrate de bismuth.

CHAPITRE XX

COMPOSÉS DE L'ANTIMOINE ET DE L'ÉTAIN

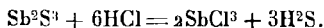
COMPOSÉS DE L'ANTIMOINE

Un certain nombre de composés de l'antimoine ont reçu d'importantes applications médicales; c'est ainsi que l'industrie pharmaceutique fabrique de grosses quantités des produits connus sous les noms de kermès et d'émétique. Ces composés sont utilisés comme expectorants et, à doses plus élevées, comme vomitifs. Quelques autres dérivés de l'antimoine ont également reçu des applications de moindre importance.

Antimoine. — L'extraction et la purification de l'antimoine se trouveront dans l'ouvrage sur *l'Industrie de l'antimoine*.

L'antimoine est un élément d'un blanc argentin, qui se pulvérise facilement. Il fut employé à l'état libre comme purgatif (*Pilules perpétuelles*). Actuellement il est surtout administré sous la forme d'émétique. Il sert de matière première pour la préparation des différents composés de l'antimoine.

Trichlorure d'antimoine, $SbCl_3$, Beurre d'antimoine. — On le prépare en attaquant le sulfure d'antimoine naturel par l'acide chlorhydrique concentré, à chaud,



Il se dégage de l'hydrogène sulfuré qui peut servir à la préparation des sulfures alcalins.

La solution est filtrée sur de l'amianté. L'excès d'acide est distillé; il reste une masse pâteuse de trichlorure d'antimoine qu'on distille à son tour.

On obtient ainsi une masse cristalline blanche, hygroscopique, fondant à 72° et distillant à 230° . Il est employé comme caustique, à l'état solide, ou en solution chlorhydrique ($D=1,35$; $38^{\circ}B^{\circ}$).

Le trichlorure d'antimoine est décomposé par l'eau, comme le trichlorure de bismuth, pour donner un précipité blanc d'*Oxychlorure*, $SbOCl$, doué de faibles propriétés émétiques.

Triiodure d'antimoine, SbI_3 . — On peut le préparer par combinaison directe de l'antimoine et de l'iode dissous dans le sulfure de carbone à froid.

Il forme des cristaux rouges, fusibles à 165° , décomposés par l'eau avec formation d'oxyiodure. Il a été proposé contre les bronchites chroniques.

Une substance douée de propriétés voisines peut se préparer rapidement et simplement, par addition de teinture d'iode à une solution d'émétique; il se produit un précipité d'oxyiodure, $2(SbO)I + Sb^2O^3$.

Ces composés iodés ont reçu très peu d'applications.

Oxyde d'antimoine. — Parmi les oxydes d'antimoine, nous ne mentionnerons que l'oxyde antimonieux, Sb^2O^3 , qui sert à la préparation de l'émétique.

Pour le préparer, le Codex recommande la décomposition du trichlorure d'antimoine (100 parties) par le car-

bonated'ammonium (80 parties dissous dans 1 litre d'eau), ce qui fournit l'oxyde antimonieux hydraté, assez facilement attaqué par la solution de tartrate acide de potassium.

L'industrie se sert, pour la préparation de l'émétique, de l'acide antimonique qui provient de la décomposition de l'antimoniote acide de potassium par l'acide chlorhydrique (voyez page 166).

Sulfures d'antimoine.— Le *Trisulfure d'antimoine*, Sb^2S^3 , est maintenant peu utilisé en pharmacie.

On le prépare en fondant dans un creuset :

Antimoine purifié.	1 250 parties
Soufre sublimé.	500 —

puis on donne un coup de feu pour chasser l'excès de soufre. Après refroidissement il se présente sous la forme d'une masse grise à reflets métalliques, bien cristallisée en aiguilles. Il se pulvérise facilement.

Il était anciennement très employé, comme astringent et comme fébrifuge; mais ses propriétés paraissent plutôt dues aux impuretés qu'il renfermait alors et notamment au sulfure d'arsenic. Il entre dans la *Tisane de Feltz*.

Le *Pentasulfure d'antimoine*, Sb^2S^5 , utilisé sous le nom de *Soufre doré d'antimoine*, se prépare en décomposant le sulfoantimoniote de soude (*Sel de Schlippe*) par un acide.

Le sel de Schlippe se prépare, suivant le Codex, en fondant au creuset un mélange intime de :

Sulfure d'antimoine pur.	40 grammes
Soufre sublimé.	140 —
Carbonate de soude sec.	240 --
Charbon végétal.	30 --

On coule la masse fondue sur des plaques de tôle et on reprend par le moins possible d'eau bouillante; le sulfoantimoniate de soude cristallise par refroidissement.

Prunier⁴ préfère opérer de la façon suivante: On fond le trisulfure d'antimoine avec son poids de soufre, ce qui donne un produit foncé formé principalement de pentasulfure; on pulvérise la masse refroidie et on la traite, à l'ébullition, par deux parties environ de mono-sulfure de sodium cristallisé dissous dans 15 parties d'eau. On opère autant que possible à l'abri de l'air pour éviter l'oxydation du sulfure, et quand ce dernier est dissous on filtre pour séparer un oxysulfure noir insoluble; le sulfoantimoniate cristallise après avoir concentré la solution de moitié.

Le sel de Schlippe est dissous dans 8 parties d'eau environ; on ajoute par petites portions, et en agitant, de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que tout le sulfure d'antimoine soit précipité. Cette opération est faite en vase clos, et l'hydrogène sulfuré dégagé est employé à la préparation d'une nouvelle proportion de sulfure de sodium. Le précipité est filtré sur toile, égoutté, lavé et séché.

Le soufre doré d'antimoine est une poudre rouge orangé, inodore et insipide. D'après certains auteurs, ce ne serait qu'un mélange de trisulfure et de soufre, le sulfure de carbone en effet lui enlève du soufre, mais la proportion de soufre dissous ne paraît par correspondre à la composition $Sb^2S^3 + S^2$.

Ses usages sont les mêmes que ceux du kermès, mais il est moins employé que ce dernier si ce n'est en Allemagne. Il entre dans la *Poudre de Hafeland*, dans les *Pillules de Plummer*

Kermès. — Le kermès était déjà utilisé en médecine au commencement du xviii^e siècle sous le nom de *Poudre des Chartreux*; sa préparation était secrète. Le succès de ce produit fut alors tel que le gouvernement acheta le secret de la préparation au chirurgien La Ligerie.

Le *Kermès officinal* est préparé par le procédé dit de Cluzel¹.

Dans une grande cuve de fonte, on met :

Carbonate de soude cristallisé.	128 parties.
Eau distillée.	1280 —

On porte à l'ébullition, puis on ajoute 6 parties de sulfure d'antimoine pur en poudre fine, en agitant avec une spatule de bois. Après 1/2 heure d'ébullition, on filtre bouillant et on reçoit la liqueur chaude dans de grandes cuves en bois. Le kermès se dépose par refroidissement. On le filtre sur toile et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ait perdu toute saveur. On sèche à une chaleur modérée (40-50°); on passe au tamis n° 100 et on conserve le produit dans des flacons parfaitement secs, à l'abri de l'air et de la lumière.

Les eaux mères peuvent servir à une nouvelle préparation. Il faut toujours opérer de la même façon pour obtenir un produit identique.

Le kermès est une poudre amorphe, de couleur brune, à reflets dorés, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il est constitué par un mélange en proportions variables de sulfure d'antimoine, d'antimonites de soude et d'oxyde antimonieux, dans lequel domine le sulfure d'antimoine.

pendant 2/4 heures. Pendant ce temps, l'oxyde d'antimoine s'hydrate, ou termine son hydratation, et devient plus facilement attaquable par la crème de tartre. On ajoute ensuite 700 parties d'eau et on fait bouillir pendant une heure ou plus, suivant que l'oxyde d'antimoine est plus ou moins long à se dissoudre. On filtre, on concentre jusqu'à la densité 1,21 (26° B^e) et on laisse cristalliser.

Pour obtenir un produit toujours semblable à lui-même, Baudran¹ conseille d'opérer de la façon suivante : On fait tout d'abord digérer, à froid, avec une solution d'acide tartrique, l'oxyde d'antimoine précipité à froid, de façon à former l'éther diantimonieux de l'acide tartrique; celui-ci, additionné d'une solution de tartrate neutre de potassium en proportion équimoléculaire, fournit l'émétique, qu'il ne reste plus qu'à faire cristalliser.

L'émétique cristallise en octaèdres rhomboïdaux transparents, qui peuvent devenir opaques par efflorescence. Il est soluble dans 25 parties d'eau à 15° et dans 3 parties d'eau bouillante. La solution possède une saveur nauséuse et métallique; elle est caustique et finit par attaquer la peau.

C'est un vomitif énergique, très employé. Il entre dans la composition du *Vin émétique*, dans la *Pommade d'Autenrieth*, ou *Pommade stibiée* du Codex, qui utilise ses propriétés escarrotiques. C'est un toxique, dont l'effet peut être combattu par le tanin ordinaire (les autres tanins ayant une action nulle ou incertaine).

COMPOSÉS DE L'ÉTAIN

Les usages pharmaceutiques de l'étain et de ses com-

posés sont très restreints. Tout au plus peut-on signaler l'emploi du métal, de son bisulfure et de son chlorure, comme vermifuges.

Étain. — L'extraction de l'étain se trouvera dans l'ouvrage sur l'*Industrie de l'étain*.

L'étain est un métal blanc dont l'éclat est voisin de celui de l'argent. Frotté avec les mains, il développe une odeur caractéristique. Il fond à 228°.

En pharmacie, on l'emploie sous la forme de poudre, ou en limaille. Pour l'obtenir en poudre fine, on verse l'étain fondu dans un mortier fortement chauffé et on triture vivement. On peut aussi verser le métal fondu dans une boîte sphérique enduite de craie, puis agiter vivement jusqu'à refroidissement, ou encore broyer au mortier les feuilles d'étain mélangées de sulfate de potasse, ce dernier est enlevé par un lavage à l'eau. La poudre d'étain fut employée comme vermifuge; elle faisait partie d'un électuaire à parties égales de miel et d'étain.

Chlorure stanneux, $\text{SnCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en traitant 1 partie d'étain par 1 partie d'acide chlorhydrique pur. Quand l'étain est dissous, on filtre la solution et on fait cristalliser. Les cristaux sont séchés sur papier filtre à la température ordinaire.

Le chlorure stanneux forme des prismes blancs solubles dans l'eau. Il a été proposé comme tœnifuge et contre l'épilepsie. Il pourrait servir d'antidote dans les empoisonnements par le sublimé qu'il ramène à l'état de calomel inoffensif, ou de mercure métallique moins toxique que le sublimé.

Bisulfure d'étain, *Or mussif*, SnS^2 . — L'or mussif se prépare en chauffant un amalgame d'étain avec du soufre et du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'amalgame d'étain est obtenu par fusion de 24 parties d'étain avec 12 parties de mercure. On pulvérise cet amalgame et on y ajoute 14 parties de fleur de soufre et 12 parties de chlorhydrate d'ammoniaque. Le mélange est introduit dans un matras que l'on chauffe tant qu'il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque, mais sans dépasser le rouge sombre; car au dessus du rouge sombre le bisulfure perd du soufre pour donner du sesquisulfure, et même du protosulfure.

Le mercure favorise la pulvérisation de l'étain et par conséquent sa combinaison avec le soufre.

Le chlorhydrate d'ammoniaque empêche en s'évaporant que la température ne s'élève trop à l'intérieur de la masse, en même temps qu'il aide à la sublimation du bisulfure et à l'entraînement du mercure.

Quand il ne se dégage plus de vapeurs, on laisse refroidir, on casse le matras et on sépare la couche feuilletée d'or mussif des produits gris ou noirâtres qui peuvent l'accompagner.

L'or mussif forme des lamelles hexagonales, d'un jaune métallique brillant. Il est insoluble dans l'eau et dans les solvants acides; il est soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins. Il fut employé comme vermifuge.

CHAPITRE XXI

COMPOSÉS DE L'ARGENT

Quelques sels d'argent sont depuis longtemps employés en médecine, comme caustiques et antiseptiques. Durant ces dernières années le nombre des dérivés argentiques utilisés en médecine s'est accru d'une façon notable, surtout dans le domaine des dérivés organiques solubles, et des variétés d'argent connues sous le nom d'argent colloïdal. Ces substances sont en effet douées de propriétés antiseptiques remarquables.

SELS MINÉRAUX

Argent. — L'extraction de l'argent se trouvera dans l'ouvrage sur l'*Industrie des métaux précieux*.

L'argent est un métal d'un blanc éclatant, très ductile et très malléable. Il peut former des feuilles, épaisses de 1/1 500 de mm. seulement.

Il fond à 954°; fondu, il absorbe l'oxygène, qu'il abandonne par refroidissement (*rochage*). C'est un métal inoxydable.

Il sert depuis longtemps en pharmacie sous la forme de feuilles d'argent. Il est maintenant très employé comme antiseptique sous la forme d'argent colloïdal.

Argent colloïdal, Collargol. — Les premières variétés d'argent connues sous le nom d'argent colloïdal n'étaient en réalité que de l'argent très impur. L'argent s'y trouvait plutôt sous la forme de combinaisons complexes que sous la forme de métal; il suffisait d'ailleurs de pri-

fier ces composés pour que l'argent en devienne insoluble.

Carey Lea¹, préparait un hydrosol solide, en réduisant la solution de nitrate d'argent au moyen d'une solution faiblement alcaline de citrate ferreux. On obtient ainsi, après filtration, une poudre noire, soluble dans l'eau avec une coloration rouge foncé. On peut le précipiter de nouveau de sa solution par du citrate ou du nitrate d'ammonium, et le débarrasser complètement des sels de fer sans diminuer sa solubilité. Il devient insoluble quand on élimine les sels d'ammonium par l'alcool, et renferme alors 97 p. 100 d'argent métallique.

En variant le procédé de réduction, Carey Lea a pu obtenir diverses variétés d'argent colloïdal. En réduisant le nitrate d'argent par un mélange de sulfate ferreux et de sel de Seignette, on obtient un produit rouge qui passe rapidement au noir; desséché en couche mince, sur une plaque de verre, il a l'éclat de l'or.

Ces colloïdes sont assez impurs et ne renferment que 80-90 p. 100 d'argent.

La méthode de Carey Lea a été améliorée par Schneider¹.

A 500 c.c. d'une solution à 10 p. 100 de nitrate d'argent, on ajoute 500 c.c. d'une solution à 30 p. 100 de sulfate ferreux et 700 c.c. d'une solution renfermant 280 grammes de citrate de soude cristallisé. Il se forme un dépôt rougeâtre, on le laisse déposer une demi-heure puis on le sépare à la trompe de son eau ferrugineuse. Le précipité est redissous dans l'eau distillée et la solution est additionnée d'environ 2 fois son volume d'alcool à 95°. L'alcool détermine un dépôt noir bleuâtre, plus pur que le précédent; il reste du citrate ferrique en

solution. On filtre à nouveau et on peut faire de nouvelles purifications.

L'argent colloïdal précipité de sa solution aqueuse par l'alcool, se dissout aussi dans l'alcool avec une coloration vert foncé. En traitant cette solution alcoolique par la glycérine et en chassant l'alcool sur l'acide sulfurique, Schneider a obtenu une solution colloïdale d'argent, très stable, et très appropriée aux usages médicaux.

On a indiqué beaucoup d'autres variantes de ce procédé, mais toutes donnent un argent impur.

On peut obtenir une solution d'argent colloïdal pur par la méthode de Bredig¹. Cet auteur, se basant sur ce que les cathodes des tubes à vide (tubes de Geissler, de Röntgen), sous l'influence du courant qui les traverse, se réduisent peu à peu en poussière et que leurs particules se déposent en un miroir métallique excessivement ténu sur la paroi opposée, a fait naître, sous l'eau pure, un arc électrique entre des électrodes d'argent. Il a obtenu ainsi, à côté de particules plus grossières, de l'argent colloïdal pur.

Les électrodes sont constituées par des fils de 1 à 2 millimètres de diamètre. On règle le courant au moyen d'une résistance de façon à obtenir 4-6 ampères sous 100 volts, et l'on refroidit l'eau par de la glace. On élimine par filtration les particules métalliques plus grossières; on obtient ainsi une solution qui présente toutes les propriétés des solutions colloïdales, et qui renferme de l'argent pur.

L'argent colloïdal, plus connu sous le nom de *Col-largol*, est très employé comme antiseptique.

Fluorure d'argent, AgF, Tachiol. — On le pré-

pare en dissolvant l'oxyde ou le carbonate d'argent dans l'acide fluorhydrique ; la solution est évaporée à sec.

C'est une poudre cristalline blanche, très déliquescente, qui se colore en brun à la lumière. Sa solution aqueuse est un puissant antiseptique dont l'action n'est dépassée que par celle du sublimé.

Chlorure d'argent, AgCl. — Le chlorure d'argent s'obtient en précipitant une solution de nitrate d'argent par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure de sodium. Il faut éviter d'employer un excès de chlorure de sodium dans lequel le chlorure d'argent est soluble

Le précipité doit être lavé et séché à l'abri de la lumière, car il brunit très rapidement.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, dans les solutions de cyanure de potassium et d'hyposulfite de soude. Il a été proposé comme antiseptique et sédatif contre la diarrhée, la gastralgie, l'épilepsie.

Iodure d'argent, AgI. — On le prépare en précipitant une solution de nitrate d'argent par une solution d'iodure de sodium, non en excès.

C'est une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'ammoniaque, qui s'altère à la lumière beaucoup moins rapidement que le chlorure. Il est employé, en suspension aqueuse avec du mucilage de graine de coing, dans le traitement de l'urétrite gonorrhéique ; il est beaucoup moins irritant que le nitrate d'argent.

Oxyde d'argent, Ag^2O . — Il s'obtient en précipitant une solution de nitrate d'argent par l'eau de baryte saturée, chaude. Le précipité est lavé à l'abri de l'air avec de l'eau froide bouillie. L'oxyde d'argent est alors brun, mais il devient noir par dessiccation à 70° .

C'est une poudre d'un noir bleuâtre, soluble dans environ 3000 parties d'eau; sa solution possède une réaction légèrement alcaline au tournesol. Il a été proposé comme caustique et antiseptique, dans les cas de syphilis, d'épilepsie, de dysenterie.

Cyanure d'argent, AgCN . — Il résulte de la précipitation d'une solution de nitrate d'argent par une solution de cyanure de potassium. Le précipité est lavé et séché à l'abri de la lumière.

C'est une poudre blanche, soluble dans la solution de cyanure de potassium; il brunit à la lumière. Il a été proposé comme sédatif et antipyrétique. Il est très peu employé.

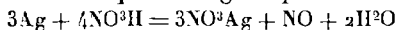
On utilise parfois le *Cyanure double de potassium et d'argent*, $\text{AgCN} + \text{KCN}$, dont la solution aqueuse est un puissant antiseptique.

Iodate d'argent, IO^3Ag . — Il se prépare en précipitant la solution de nitrate d'argent par l'iodate de sodium.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque dont elle se sépare par l'évaporation spontanée en petits cristaux formés de lamelles transparentes. C'est un astringent, excellent dans les cas de diarrhée aiguë et d'entérite chronique.

Azotate d'argent, NO^3Ag , *Pierre infernale*. —

On l'obtient en attaquant l'argent par l'acide nitrique.



On peut employer l'argent pur, ou l'alliage monétaire. 100 parties d'argent pur sont traitées par 150 parties d'acide nitrique diluées avec 50 parties d'eau. On chauffe légèrement jusqu'à dissolution totale; l'azotate d'argent cristallise par refroidissement; il est purifié par une nouvelle cristallisation. Les eaux-mères sont évaporées à sec afin de chasser l'acide nitrique, et le résidu soumis à la cristallisation.

Lorsqu'on attaque par l'acide nitrique l'alliage monétaire, on obtient un mélange de nitrates d'argent et de cuivre. Pour en retirer du nitrate d'argent pur il suffit de fondre le mélange de ces deux sels, le nitrate de cuivre est décomposé avec formation d'oxyde de cuivre insoluble; on reprend par l'eau, on filtre la solution, et on fait cristalliser le nitrate d'argent.

L'azotate d'argent cristallise en tables orthorhombiques, anhydres. Il se dissout dans son poids d'eau à la température ordinaire et dans la moitié de son poids d'eau chaude. Il fond à 198° . Il est utilisé en médecine depuis fort longtemps. Son emploi à l'intérieur tend à disparaître; mais à l'extérieur il est toujours très employé comme caustique. La *Pierre infernale* est constituée par du nitrate d'argent fondu et coulé en bâtons ou crayons dans une lingottière; ces crayons sont toujours légèrement teintés de gris, par suite de la présence d'un peu d'argent, réduit par la matière grasse dont on enduit la lingottière pour empêcher l'adhérence. Le nitrate d'argent fondu renferme toujours un peu d'azotite.

Les crayons de nitrate d'argent sont rendus moins fragiles par l'addition d'un dixième de salpêtre qui donne de la consistance aux cylindres sans en diminuer sensiblement les propriétés cautérisantes.

Le nitrate d'argent est aussi employé comme antiseptique, en injections, en collyres. Les solutions doivent être préparées avec de l'eau distillée, car l'eau ordinaire donne des solutions troubles, par suite de la précipitation de chlorure et de carbonate d'argent.

Arsénite d'argent, AsO^3Ag^3 . — L'arsénite d'argent, obtenu en précipitant une solution neutre de nitrate d'argent par l'arsénite de soude, est une poudre jaunâtre, dont on a proposé l'emploi comme antiseptique.

SELS ORGANIQUES

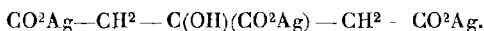
Acétate d'argent, $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{Ag}$. — On l'obtient facilement par double décomposition entre le nitrate d'argent et l'acétate de soude; l'acétate d'argent moins soluble que le nitrate de sodium se sépare, on le purifie par une nouvelle cristallisation. Mais il reste toujours un peu d'argent dans les eaux-mères. Pour transformer tout l'argent en acétate, il est préférable de le précipiter tout d'abord à l'état d'oxyde, et de dissoudre ce dernier dans l'acide acétique.

L'acétate d'argent forme des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Il est employé en solution aqueuse au centième contre la suppuration oculaire chez les nouveau-nés; il est moins caustique que le nitrate.

Lactate d'argent, $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{Ag} + \text{H}^2\text{O}$, *Actol*. — On dissout l'oxyde d'argent dans la solution d'acide lactique, et on évapore la solution à cristallisation.

Le lactate d'argent est une poudre cristalline blanche inodore, insipide, soluble dans l'eau et dans les liquides albumineux dans la proportion de 1 : 15. Il doit être conservé à l'abri de la lumière. C'est un excellent antiseptique.

Citrate d'argent, *Itrol*. —



On précipite une solution de nitrate d'argent par une solution de citrate de soude, à l'abri de la lumière.

Le citrate d'argent est une poudre fine, légère, difficilement soluble dans l'eau (1 partie dans 3 800 parties d'eau). C'est un antiseptique qui peut être employé pour le traitement local des plaies.

Sulfophénate d'argent, $(\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})(\text{SO}^3\text{Ag}))$, *Silberol*. — On sature l'acide sulfophénique, 1 mol. (voir vol II), par l'oxyde d'argent, 1 mol., et on fait cristalliser.

Le silberol est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau. Il est recommandé dans le traitement des affections oculaires et de la blennorrhagie.

Argentol, *Oxyquinoléine sulfonate d'argent*, *Quina-septolate d'argent*, $\text{C}^9\text{H}^5\text{N}(\text{OH})(\text{SO}^3\text{Ag})$. — L'acide oxyquinoléine-sulfonique (voir vol. II) est neutralisé par la soude et précipité par une solution de nitrate d'argent à froid. Le précipité est lavé et séché.

L'argentol est une poudre jaune, difficilement soluble dans l'eau. Par ébullition avec l'eau, ou en présence des corps septiques, il se décompose en acide oxyquinoléine sulfonique, antiseptique puissant, et en argent métallique. On l'emploie comme antiseptique.

Ichtagane, Ichthyolsulfonate d'argent. — L'ichthyolsulfonate d'argent est une poudre amorphe, brune, incolore, renfermant 30 p. 100 d'argent. Il est facilement soluble dans l'eau. C'est un excellent antiseptique, moins toxique que le nitrate d'argent.

Argentamine. — L'argentamine est constituée par une solution, à 8 p. 100, de phosphate d'argent dans une solution aqueuse d'éthylènediamine à 15 p. 100. C'est un liquide employé comme antiseptique et astringent, en injections.

Protargol. — Il se prépare en traitant une solution ammoniacale d'albumine par le nitrate d'argent; le composé formé est précipité par l'alcool. Il paraît se former ici un oxyde d'argent colloïdal, car en faisant diffuser le liquide obtenu avec de l'eau pure il dialyse un peu de protalbinat alcalin (résultant de la dissociation hydrolytique de l'albumine par les alcalis), mais pas trace d'argent. En chauffant le liquide il se produit une réduction aux dépens de la matière organique, et il se forme de l'argent colloïdal rouge foncé.

Le protargol est une poudre fine, jaunâtre, facilement soluble dans l'eau froide. Il renferme 8 p. 100 d'argent. Sa solution aqueuse ne se trouble pas par la chaleur; elle n'est pas non plus précipitée par l'albumine, ni par

les acides dilués, ni par les réactifs de l'argent. C'est un antiseptique puissant, non irritant, qui est très propre au traitement de la gonorrhée; on emploie une solution formée de :

Protargol.	0,5 — 0,1 — 2,
Glycérine.	0,5 — 1
Solution de chlorure de sodium à 0,6 p. 100.	100

Le succès du protargol a fait préparer un assez grand nombre de produits semblables, parmi lesquels nous citerons :

La *Largine*, qui renferme 9,5 p. 100 d'argent, est très voisine du protargol. On peut du reste obtenir des solutions plus concentrées encore en argent en opérant ainsi : La solution alcaline d'albumine additionnée de nitrate d'argent est mise à diffuser avec de l'eau pure de façon à éliminer le nitrate alcalin. On ajoute ensuite une nouvelle proportion de nitrate d'argent et d'alcali, on diffuse à nouveau et ainsi de suite. On peut obtenir ainsi des solutions colloïdales fortement concentrées, qui, par évaporation, permettent d'obtenir le colloïde à l'état solide.

La *largine* est une poudre grisâtre, soluble à 10,5 p. 100 dans l'eau, à la température ordinaire. Elle est employée contre la blennorrhagie, comme succédané du protargol.

Le *Nargol*, ou nucléate d'argent, qui renferme 10 p. 100 d'argent, se prépare de la même façon que le protargol, en remplaçant l'albumine par la nucléïne. Il est employé dans l'Amérique du Nord comme succédané du protargol.

L'*Albargine*, se prépare comme le protargol, en

remplaçant l'albumine par le gélatose. C'est une poudre volumineuse, légèrement colorée en jaune, soluble dans l'eau. Elle renferme 15 p. 100 d'argent.

L'*Argonine* est obtenue par l'action du nitrate d'argent sur le caséinate de soude. C'est une poudre incolore, partiellement soluble dans l'eau. Ses solutions, qui peuvent renfermer jusqu'à 10 p. 100 d'argent, sont peu stables et doivent être conservées à l'abri de la lumière.

L'albargine et l'argonine ont été proposées comme succédanées du protargol.

CHAPITRE XXII

COMPOSÉS DE L'OR, DU PLATINE, DE L'URANIUM, DU THALLIUM, SUBSTANCES RADIOACTIVES

COMPOSÉS DE L'OR

Bien que les sels d'or, et particulièrement l'or colloïdal, soient des antiseptiques énergiques qui agissent favorablement dans les cas de syphilis et de tuberculose, leur usage s'est peu répandu, par suite de leur prix élevé. Nous décrivons cependant les composés de l'or ayant reçu, ou susceptibles de recevoir des applications médicales.

Or. — L'or est l'un des métaux les plus anciennement connus. Il se trouve dans la nature à l'état natif. On trouvera dans l'ouvrage traitant de la *métallurgie de l'or* les procédés permettant de le séparer de la gangue qui l'accompagne.

C'est un métal d'une belle couleur jaune; le plus malléable de tous les métaux. Il sert dans l'art dentaire.

Sous la forme d'or colloïdal il paraît devoir prendre une certaine importance pharmaceutique.

Or colloïdal. — L'or colloïdal se forme dans un grand nombre de cas, lorsqu'on traite une solution diluée de chlorure d'or par un réducteur.

C'est ainsi que d'après Zsigmondy¹, le pourpre de Cassius, obtenu en réduisant le chlorure d'or par le chlorure stanneux serait un mélange d'or colloïdal et d'acide stannique colloïdal.

Pour préparer l'or colloïdal, Zsigmondy réduit une solution très diluée de chlorure d'or, faiblement alcaline, par la formaldéhyde. 0 gr. 15 de chlorure d'or, $\text{AuCl}_3, \text{HCl}$ sont dissous dans 1 litre d'eau distillée, puis additionnés de 20 à 40 c.c. d'une solution de carbonate de potasse double déci-normale. On porte la liqueur à l'ébullition, puis on ajoute par petites portions 30 à 50 c. c. d'une solution à 1 p. 100 de formaldéhyde du commerce, récemment distillée. On obtient ainsi un liquide qui, par transparence, est parfaitement limpide et rouge foncé, et qui, par réflexion, semble un peu trouble. On peut le filtrer sur un filtre en terre poreuse et le concentrer jusqu'à la teneur de 1 gramme d'or par litre sans qu'il se modifie. Il faut avoir soin de n'employer que de l'eau distillée, car ces solutions sont facilement précipitées par les sels minéraux. On peut diminuer cette sensibilité par l'addition de colloïdes organiques, la gélatine par exemple; si l'on précipite la gélatine par l'alcool, elle entraîne tout l'or avec elle, en lui conservant ses propriétés colloïdales.

Les solutions ainsi préparées ne renferment pas de l'or pur. On peut obtenir des solutions colloïdales d'or pur en appliquant la méthode de Bredig¹, déjà décrite

à propos de l'argent colloïdal, et qui réussit particulièrement bien dans le cas de l'or.

On fait naître sous l'eau pure un arc électrique entre des électrodes constituées par des fils d'or de 1 à 2 millimètres de diamètre. On règle le courant de façon à obtenir 4-6 ampères sous 100 volts, et on refroidit l'eau avec de la glace. La formation de l'or colloïdal est facilitée par une trace d'alcali. L'hydrosol formé apparaît d'abord en nuages rouges entre les deux électrodes, puis diffuse rapidement dans tout le liquide. On filtre la solution au filtre de porcelaine pour éliminer les particules les plus grossières.

Le sol d'or est violet; préparé par la méthode de Bredig, il renferme en moyenne 0,014 p. 100 d'or. Robin¹, par l'emploi du sol d'or, ainsi que de quelques autres métaux colloïdaux (argent, platine, palladium) a obtenu des résultats favorables dans la pneumonie et dans le rhumatisme articulaire.

Il produit une augmentation de la leucocytose. C'est, comme les autres métaux colloïdaux, un véritable ferment, dont l'action paraît comparable à celle des ferments organiques.

Chlorure d'or, AuCl³. — On attaque 10 parties d'or laminé par 50 parties d'eau régale formée de 40 parties d'acide chlorhydrique, 8 parties d'acide azotique et 2 parties d'eau distillée. On chauffe légèrement jusqu'à dissolution complète du métal, puis on évapore à siccité, jusqu'à ce que le chlore commence à se dégager à l'état libre. On laisse refroidir. Le sel se prend en une masse cristalline, que l'on renferme de suite dans des flacons bien bouchés. En poussant moins

loin l'évaporation on pourrait obtenir des cristaux de *Chlorhydrate de chlorure*, $\text{AuCl}^3, \text{HCl} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Le chlorure d'or est un produit cristallin, jaune brun, déliquescent, très soluble dans l'eau. Sa couleur est plus pâle lorsqu'il est acide. Il a été préconisé contre la phtisie, la syphilis. Dissous dans l'éther, il constitue l'*Or potable*, caustique et corrosif assez énergique, à peu près délaissé. Dissous dans l'eau régale, il forme le *Caustique de Récamier*.

Il est souvent remplacé dans ses applications par le *Chlorure double d'or et de sodium*, ou *Chloroaurate de sodium*, $\text{AuCl}^3\text{NaCl}, 2\text{H}^2\text{O}$, connu encore sous le nom de *Sel de Figuier*.

Pour le préparer, il suffit d'ajouter au chlorure d'or provenant de l'attaque de 10 parties d'or, 3 parties de chlorure de sodium, et faire cristalliser.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux, d'un jaune plus clair que le chlorure d'or; il est très soluble dans l'eau. Il est à peu près inaltérable à l'air, c'est pourquoi on le préfère au chlorure d'or. Il est employé à faible dose, comme antisypilitique.

Bromure d'or, AuBr^3 . — On le prépare en attaquant l'or en feuilles minces par l'eau de brome. En évaporant la solution on obtient une masse gris noirâtre de bromure d'or, cristallisable en cristaux écarlates.

Il est employé contre l'épilepsie et la migraine, surtout à l'état de *Bromure double d'or et de potassium*, $\text{AuBr}^3, \text{KBr} + 2\text{H}^2\text{O}$, et de *Bromure double d'or et de sodium*, $\text{AuBr}^3, \text{NaBr} + 2\text{H}^2\text{O}$, plus faciles à conserver que le bromure d'or pur. Ces composés s'obtiennent facilement par la cristallisation du mélange équimoléculaire des

sels correspondants. Le premier forme des aiguilles jaunes, et le second une masse cristalline brune.

Iodure d'or, AuI, *Iodure aureux*. — L'iodure aureux, qui est le plus stable des iodures d'or, se prépare en traitant une solution de chlorure d'or (1 mol.) par une solution d'iodure de potassium (3 mol.)



Il faut éviter d'employer un excès d'iodure de potassium qui décompose l'iodure aureux. Le précipité est lavé par décantation, puis séché dans une étuve à 30-35°, permettant de recueillir l'iode libre qui se volatilise. Il reste l'iodure aureux, sous la forme d'une poudre jaune citron, parfois verdâtre, qui ne peut se conserver très longtemps sans perdre d'iode. Il est déjà décomposé à 60° avec mise en liberté d'or. Il a été proposé dans le traitement de la tuberculose.

Cyanure d'or. — Le *Cyanure double d'or et de potassium*, $\text{KAu}(\text{CN})_2$, qui se forme par dissolution de l'or dans une solution de cyanure de potassium, au contact de l'air, est un antiseptique puissant.

Oxyde aurique, Au_2O_3 . — On neutralise exactement une solution de chlorure d'or par le carbonate de soude, et on fait bouillir aussi longtemps qu'il se forme un précipité.

Les 7/8 de l'or se déposent sous la forme d'un hydrate brun foncé qui renferme $8\text{H}_2\text{O}$. Le reste de la solution est additionné d'un léger excès de carbonate alcalin; on obtient une solution jaune, renfermant de

l'aurate de sodium, d'où l'acide sulfurique dilué précipite le reste de l'acide aurique. Il faut neutraliser exactement pour ne pas laisser d'or en solution. On lave et on sèche.

L'oxyde aurique est une poudre brune, soluble dans l'acide chlorhydrique. Il a été proposé dans le traitement des rhumatismes chroniques, de la scrofule, de la syphilis et de la phthisie

COMPOSÉS DIVERS

Nous étudierons dans ce paragraphe quelques composés du platine, du palladium, de l'uranium, du thallium, dont les usages médicaux sont assez récents; et aussi assez restreints par suite du prix élevé de ces substances. Nous dirons aussi quelques mots des substances radio-actives qui, si elles ne sont pas encore l'objet d'applications médicales bien déterminées, ont été, et sont encore l'objet d'essais fort importants.

Platine. — Le platine se rencontre dans la nature à l'état natif, généralement accompagné des métaux dits de la mine du platine (palladium, iridium, osmium, ruthénium). On trouvera son mode d'extraction, ainsi que celui des métaux voisins dans l'ouvrage sur l'*Industrie des métaux précieux*.

Le platine et ses composés n'ont pas encore reçu d'applications médicales, mais sous la forme de *Platine colloïdal*, il paraît susceptible de recevoir des applications fort intéressantes.

Le *Platine colloïdal* se prépare comme l'argent et l'or colloïdal par la méthode de Bredig¹. On fait naître sous

l'eau pure un arc électrique entre deux électrodes constituées par des fils de platine de 1 à 2 mm. de diamètre. On obtient ainsi un liquide chamois, stable pendant très longtemps, si l'eau employée est assez pure. Les solutions les plus concentrées que l'on puisse obtenir ne renferment que 0,02 p. 100 de platine.

Ce colloïde est des plus intéressants au point de vue de l'analogie de ses propriétés avec les propriétés de la mousse de platine et des ferments organiques. C'est cette dernière analogie qui a conduit Bredig à donner aux solutions colloïdales des métaux le nom de « *ferments inorganiques* ».

Le platine colloïdal, de même que l'argent et l'or colloïdal, a donné à Robin¹ des résultats favorables dans les cas de pneumonie et de rhumatisme articulaire; il produit également une augmentation de la leucocytose.

Palladium. — Nous pourrions répéter pour le palladium ce qui vient d'être dit pour le platine. La solution colloïdale de ce métal, préparée de la même façon, présente des propriétés analogues. Elle a fourni à Robin¹ des résultats semblables. Aussi est-il possible que sous la forme de solutions colloïdales le platine et le palladium reçoivent bientôt d'intéressantes applications médicales. Le pouvoir ferment de ces solutions permet en outre de leur supposer une action physiologique dans des cas autres que ceux étudiés par Robin. Des essais sont actuellement tentés dans diverses directions, mais les résultats n'en sont pas encore définitifs.

Chlorure palladeux, $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Le chlorure palladeux se forme, à l'état anhydre, quand on chauffe de la mousse de palladium au rouge sombre dans un cou-

rant de chlore. On le prépare en attaquant le palladium par une eau régale riche en acide chlorhydrique; on évapore presque à siccité. Par refroidissement on obtient une masse d'un brun noirâtre, soluble dans l'eau, de chlorure $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Il agit favorablement contre la phtisie. On l'a aussi utilisé pour désinfecter le matériel chirurgical de suture.

Azotate d'uranium, $(\text{NO}^3)_2\text{UO}^2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — L'azotate d'urane se prépare au moyen de la pechblende (oxyde uranoso-uranique).

On pulvérise la pechblende, après l'avoir étonnée, puis on l'attaque par l'acide azotique. La solution est évaporée à sec et reprise par l'eau qui laisse un résidu insoluble, formé de sulfate de plomb, d'arséniate et de sels basiques de fer. La liqueur jaune verdâtre filtrée est concentrée puis soumise à la cristallisation. On obtient, après deux cristallisations, des prismes allongés qu'on fait égoutter et qu'on lave avec une petite quantité d'eau froide (les eaux de lavage sont employées pour dissoudre le nitrate d'urane brut d'une autre opération). Après avoir séché les cristaux on les reprend par l'éther qui dissout l'azotate d'urane et qui l'abandonne par évaporation sous forme cristalline. Une dernière cristallisation dans l'eau chaude fournit un sel tout à fait pur.

Les eaux mères de l'azotate d'urane sont traitées par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'arsenic, le plomb et le cuivre. Par concentration elles fournissent une nouvelle quantité de nitrate d'urane.

L'azotate d'urane cristallise en prismes rhombiques, jaune serin; il est soluble dans le double de son poids d'eau à la température ordinaire. Il fond à $59^{\circ},5$; à

une température plus élevée il se déshydrate, et par calcination il fournit de l'oxyde d'urane qui peut servir à la préparation d'autres sels d'urane.

Il est employé contre le diabète. Il paraît abaisser la sécrétion du sucre plus que tout autre remède antidiabétique.

Acétate d'urane, $(C^2H^3O^2)^2UO^2 + 2H^2O$. — On le prépare en dissolvant, dans l'acide acétique dilué, l'oxyde d'urane provenant de la calcination du nitrate ; on fait cristalliser. Si l'oxyde renferme encore du nitrate non décomposé, celui-ci reste dans les eaux mères, l'acétate étant beaucoup moins soluble.

Il forme des cristaux jaunes, solubles dans l'eau. C'est un antiseptique recommandé contre les éternuements chroniques.

Sels de Thallium. — Le thallium se rencontre dans certaines pyrites (Oneux, Namur, Philippeville en Belgique, Alais). On peut le retirer des boues des chambres de plomb. On épuise les boues par l'eau bouillante, on sature la solution par le carbonate de soude et on précipite le thallium à l'état de chlorure, par l'acide chlorhydrique.

Chlorure de thallium, $TlCl$. — Il forme un précipité cailleboté blanc, ressemblant au chlorure d'argent, mais inaltérable à la lumière, très peu soluble dans l'ammoniaque et plus soluble dans l'eau (283 parties à 15° et 52,5 parties à 100°). Il a été proposé contre les rhumatismes aigus.

Iodure de thallium, TlI . — On l'obtient en précipitant la solution d'un sel thalleux par l'iodure de potassium. C'est une poudre jaune à peu près insoluble dans

l'eau. Il a été employé contre la syphilis par MM. Pozz¹ et Courtade¹.

Sulfate de thallium, SO^4Tl^2 . — Il se prépare en traitant le chlorure de thallium par l'acide sulfurique concentré.

Il cristallise en prismes clinorhombiques, anhydres, incolores, solubles dans l'eau. On peut l'employer, comme le chlorure, dans les cas de rhumatisme aigu.

Acétate de thallium, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Tl}$. — Le sulfate de thallium, en solution diluée, est traité par la quantité théorique de baryte nécessaire à la formation de sulfate de baryte et d'oxyde de thallium. On filtre le sulfate de baryte et on neutralise la solution d'oxyde de thallium par l'acide acétique. On évapore et on fait cristalliser.

L'acétate de thallium forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il a été employé contre les sueurs nocturnes des phtisiques. Mais la médication au thallium présente souvent l'inconvénient désagréable de provoquer la chute rapide des cheveux.

Substances radio-actives. — Les substances radio actives sont des substances qui émettent un rayonnement particulier, capable d'impressionner les plaques photographiques à l'abri de la lumière, de traverser les solutions solides et liquides, et d'agir profondément sur les tissus organiques. De toutes ces substances la plus active est le radium, découvert par M. et M^{me} Curie¹. Les essais physiologiques tentés jusqu'à présent montrent que la radiothérapie est peut-être destinée à un avenir considérable.

Le *Radium* a été découvert par M. et M^{me} Curie

dans la pechblende de Joachimsthal, où il accompagne le baryum en quantité infiniment petite. Il est nécessaire de traiter plusieurs tonnes de résidus d'urane pour obtenir quelques décigrammes de chlorure de radium pur. On isole le baryum radifère à l'état de sulfate, qu'on transforme en chlorure, et on sépare le chlorure de radium par cristallisation fractionnée dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique dilué, le sel de radium étant le moins soluble.

La pechblende broyée est grillée avec du carbonate de soude; la masse est lavée à l'eau chaude, puis avec de l'acide sulfurique dilué. L'uranium passe en solution. Le résidu sert à extraire le radium; il renferme du sulfate de baryum radifère mélangé de sulfate de plomb, de calcium et de silice. On fait bouillir avec de la soude concentrée qui enlève le plomb et l'alumine. La partie insoluble est désagrégée par l'acide chlorhydrique qui enlève le polonium et l'actinium. Le résidu est soumis à l'ébullition avec une solution concentrée de carbonate de soude, qui transforme les sulfates en carbonates, on lave ces derniers avec de l'eau, puis on les dissout dans l'acide chlorhydrique. La solution de chlorure de baryum radifère obtenue est précipitée par l'acide sulfurique; on obtient 10 à 20 kilogrammes de sulfate par tonne de résidu traité. Ce sulfate est transformé en carbonate par ébullition avec une solution de carbonate de soude; les carbonates sont dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution des chlorures est traitée par l'hydrogène sulfuré, puis par l'ammoniaque afin de précipiter les métaux lourds pouvant encore se trouver en solution; on précipite enfin par le carbonate de soude, et on redissout les carbonates dans l'acide chlor-

hydrique. On obtient ainsi 8 kilogrammes d'un chlorure de baryum radifère, 60 fois plus actif que l'uranium métallique. Ce chlorure est soumis à un grand nombre de cristallisations fractionnées dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique dilué. Les cristaux qui se déposent sont plus riches en radium ; ils sont d'abord incolores, puis deviennent jaunes, orangés et même roses quand la proportion de radium augmente.

Giesel¹ a proposé de faire le fractionnement sur le mélange des bromures.

L'aspect des sels de radium est semblable à celui des sels de baryum, et leurs propriétés sont analogues.

Le chlorure de radium, mis en contact avec l'épiderme, provoque une plaie qui peut mettre plusieurs mois à guérir. Sous son influence le développement de certaines bactéries est arrêté. Une action prolongée sur les graines leur enlève la faculté de germer. Dans certains cas les tissus détruits par le radium se reforment à l'état sain. Il posséderait même le pouvoir de faire acquérir aux aveugles un certain pouvoir visuel (London¹). Il a été proposé pour le traitement du lupus et du cancer.

On a aussi proposé d'utiliser la radio-activité communiquée par induction à d'autres substances. Strebel¹ a indiqué, comme pouvant donner des résultats avantageux, l'emploi d'une eau rendue radio-actives dans le traitement du cancer de l'estomac.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- ALBANESE et PARABINI. — 1. *Ann. di Chim. e Farm.* p. 1245, 1892.
ALBANESE. — 2. *Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, t. XLIV, p. 319.
ALLARY. — 1. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 627, 1880.
ARLT. — 1. *Centr. Bl. f. Prakt. Augenheilkunde*; mars, 1902;
Wien. Klin. Woche, n° 18. 1902.
AUGER. — 1. *C. R.* t. CXXXVII, p. 925, 1903.
- BARDET. — 1. L. Prunier, *Les Médicaments chimiques*, p. 25. 1896.
BARTHE et FERRÉ. — 1. *Arch. de Physiol.*, 5^e série, t. IV, p. 488.
BAUDRAN. — 1. Thèse de pharmacie, Paris 1900.
BERT (P.). — 1. *C. R.*, t. LXXXVII, p. 728, 1878.
BERZÉLIUS. — 1. *Codex*, p. 231.
BINET. — 1. *C. R.*, t. CXV, p. 251, 1892.
— 2. *Rev. Méd. Suisse*, p. 540, 628, 1893.
BLAKE. — 1. *Proceed. London, Roy. Soc.*, t. XIV, p. 394, 1841.
— 2. *C. R.*, t. XCIV, p. 1005, 1882.
BÖHM. — 1. *Arch. de Pharm.*, t. CCXXXV, p. 660.
BOKORNY. — 1. *Zeit. f. prakt. Chem.*, t. XXXVI, p. 272.
BOTKINSCHEN. — 1. *Centr. Bl. f. Méd. Wiss*, n° 48, 1885.
BOUCHARDAT. — 1. Brunton, *Handbuch der Pharmakologie*, p. 31.
Leipzig, 1893.
BREDIG. — 1. *Zeit. f. angem. Chem.*, p. 951, 1898.
BRCHAT et DUBOIS. — 1. *Répert. de Pharm.*, n° 3, p. 102, 1905.
- CALMELS. — 1. *C. R.*, t. XCVIII, p. 153, 1884.
CAREY LEA. — 1. *Am. Journ. of. Sc. and Arts, Sillimann, Dana*,
Newhaven, t. XXXVII, p. 476, 1889; t. XXXVIII,
p. 47, 241, 1889; t. XXXVIII, p. 343.

- CARLES. — 1. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. ix, p. 16, 1884.
- CARRÉ (P.). — 1. Thèse de Doctorat, Paris, 1905., *Ann. Ch. Phys.* t. v, p. 372, 1905.
- CASTHELAZ. — 1. *Journ. de Pharm. et de Chim.* t. v, p. 498, 1882
- CAZENEUVE et ARLOING. — 1. *Arch. de Physiol.*, 3^e série, t. ix, p. 356.
- CERBEAUD. — 1. *Formulaire* (Voyez).
- CHABRIÉ. — 1. *C. R.*, t. cxvi, p. 1140, 1893.
- CLUZEL. — 1. *Codex*, p. 230.
- COLLAS. — 1. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. x, p. 404; t. xv, p. 30, 1874.
- COPOLA. — 1. *Ann. di Chim. e di Farm.*, 4^e série, t. v, p. 140.
- COSH et DUNSTAN. — 1. *Proc. Roy Soc. London*, t. lxxviii, p. 378, 1901.
- — 2. *Philosoph. Transact of Roy. Soc.*, t. lxxxiv, p. 505, 1893.
- CURCI. — 1. *Terapia Moderna*, 1891.
- CURIE. — 1. *Ann. Ch Phys.*, t. xxv, p. 118, 1903.
- DAMOISEAU. — 1. *Journ. de Pharm. et de Ch.*, t. x, p. 3, 1885.
- DESGREZ et BALTHAZARD. — 1. *C. R.*, t. cxxxi, p. 429, 1900.
- DÖRR. — 1. *Therapie der Gegenwart*, p. 528, 1901.
- DORVAULT. — 1. L. PRUNIER, *Les Médicaments chimiques*, p. 401, 1896.
- DRESER (H). — 1. *Pflüger's Arch.*, t. cii, p. 1.
- DUBOIS et VIGNON. — 1. *C. R.*, t. cvii, p. 593.
- DUJARDIN BEAUMETZ. — 1. *Bull. gén. de Thérap.*, p. 241, 1886.
- FILBHNE. — 1. *Berl. Klin Wiss.*, p. 107, 1887.
- 2. *Arch. de Physiol.*, p. 72, 1886.
- FODERA. — 1. *Arch. di Farmacol.*, p. 417, 1894.
- FORMANEK. — 1. *Arch. int. de Pharmacodyn.*, t. vii, p. 335.
- FOURNEAU et TIFFENEAU. — 1. *C. R.*, t. cxxxiv, p. 775, 1902; t. cxxxviii, p. 766, 1904.
- FRESE. — 1. *Dissertation*, Rostock, 1889.
- GALEZOWSKI. — 1. *Presse Médicale*, n^o 45, p. 283, 1903.
- GAUTIER et ETARD. — 1. *C. R.*, t. xcvi, p. 131.
- GAUTIER. — 2. L. PRUNIER, *Les Médicaments chimiques*, p. 120 1886.

- GELIBERT. — 1. *Deut. Med. Zeit.* n° 58, p. 230, 1904.
- GELIS. — 1. *Ann. du Cons. des Arts et Métiers*, t. III, p. 50.
- GIACOSA. — 1. *Zeit f. Physiol. Chem.*, t. VIII, p. 95.
- GIESEL. — 1. 2° *Suppl. au Dict. de chimie pure et appliquée*, de Würtz, Radioactivité, p. 353.
- GIRARDIN. — 1. *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. XLVI, p. 269, 1864.
- GIRAULT. — 1. L. PRUNIER, *Les Médicaments chimiques*, p. 401, 1896.
- GUNZBURG et TSCHERNIAG. — 1. *Brev. allem.*, 145747, 1902.
- HALLER. — 1. *L'industrie chimique*, Paris, Lib. Baillières.
- HAUSEN (VON) et CONSTANS. — 1. *Zeit. f. Electr.*, t. III, p. 137. 445, 1896. *Chem. News*, t. LXXVII, p. 65, 1898.
- HEFFTER. — 1. *Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, t. XXXV, p. 342.
- HEMMERTER. — 1. *Arch. f. Anat. u. Physiol.*, p. 201, 1893.
- HILDEBRANT. — 1. *Ber. D. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, p. 597.
- HOFMEISTER. — 1. *Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, t. XXIV, p. 247.
- JAUBERT. — 1. *Brev. fr.*, 308630, 1901. *Brev. am.*, 691058; *Brev. allem.*, 143106, 140674.
2. *Brev. fr.*, 350388.
- JUNGFLEISCH. — 1. *Manipulations chimiques*.
- KRÖNIG et PAUL. — 1. *Zeit f. Hyg.*, t. XXV, p. 1.
- LAFÈNER. — 1. *Therm. mod.*, 1889.
- LEWIN. — 1. *Toxicologie*, p. 192.
- LIEBIG. — 1. L. PRUNIER, *Les médicaments chimiques*, p. 401, 1896.
- LIEBLEICH. — 1. *Berl. kl. Wiss.*, p. 325, 1869.
- LOEB. — 1. *Naturl. syst. der Giftpwirkung*, p. 119.
— 2. *Zeit f. biol.*, t. XXXVII, p. 222.
— 3. *Naturl. syst. der Giftpwirkung*, Münschen, 1893.
- LONDON. — 1. *Le Badium*, t. II, p. 425.
- LUMIÈRE. — 1. — *Dict. deillon et Guichard, Persulfates*.
- LUSINI. — 1. *Ann. di Chim. e di Farm.*, t. XV, p. 14.
- MARSHALL et HALDANE. — 1. *Journ. of Physiol.*, t. XXII, p. 2.
- MARSHALL et HEATH. — 1. *Journ. of Physiol.*, t. XXII, p. 18.
- MAYER (A). — 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 1225.

Produits pharmaceutiques. — 1.

20

- MAYER (P). — 1. *Zeit f. physiol. chem.*, t. xxxviii, p. 154.
- MERCK. — 1. E. MERCK, *Ann.*, p. 125, 145, 217, 1904.
— 2. E. MERCK, *Ann.*, p. 125, 1904.
- MERING. — 1. *Therap. Monastsh.*, p. 333, 1891.
- MEYER (H). — 1. *Studien über Narkose*, Léna, 1901.
- MIESSNER. — 1. *Berl. Kl. Wiss.*, p. 819, 1891.
- MULLER et FRIEDBERG. — 1. *Mon. Scientif.* t. LIX, p. 209, 1903.
- MÜNTZ et LAINÉ. — 1. *Ann. Ch. et de Phys.*, t. xi, p. 439, 1907.
- NENCKI et BOUTMY. — 1. *Arch. des Soc. Biol. de S^t-Pétersbourg*, t. 1,
p. 621.
— 2. *Ibid.* t. 1.
- OBERMAYER et PASCHKIS. — 1. *Mon. f. Chem.*, t. XIII, p. 451.
- PARKER et RIDEAL. — 1. *Brit. med. Journ.*, janvier 1901.
- PASTEUR. — 1. *C. R.* t. xxxii, p. 110; t. xxxvi, p. 26; t. xxxvii,
p. 110, 162.
- PAULI. — 1. *Münchener med. Wochenschrift*, n° 4, 1903.
- PICAUD. — 1. *Fränkel, Arzneimittelsynthese*, p. 133, 1906.
- POHL. — 1. *Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, t. xxxvii, p. 415.
- POMMERING. — 1. *Hofmeister Beitr. zur Chem. Physiol. und Path.*,
t. 1, p. 561.
- POULENC. — 1. *Brev. fr.*, 361517, 1905.
- POZZI et COURTAGE. — 1. *Gazette Médicale*, p. 197, 1884.
- PRÉVOST et BINET. — 1. *Trav. du lab. de thérap. de Genève*, p. 143,
1896.
- PRUNIER (G). — 1. *Thèse de pharmacie*, Paris, 1907.
- PRUNIER (L). — 1. *Les Médicaments Chimiques*, 1896 et 1899.
— 2. *Ibid.* p. 38, 1896.
— 3. *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. ix, p. 421, 1899.
— 4. *Les Médicaments Chimiques*, p. 334, 1896.
- RABUTEAU. — 1. *C. R., Soc. Biol.*, p. 376, 1882.
- REID HUNT. — 1. *Arch. de Pharmakodyn.*, t. xii, p. 447.
- RICHARDSON. — 1. *Med. Times and Gazette*, sept. et oct. 1871.
— 2. *Ibid.*, (2), p. 705, 1869.
- RICHET. — 1. *C. R.*, t. xci, p. 742; t. xcii, p. 649; t. cr, p. 667.
707.

- ROBIN. — 1. *Séance de la Société de Thérapie*, décembre 1904.
- ROSENFELD. — 1. *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLVIII, p. 599, 1893.
- SCHILOFF. — 1. *Journ. Soc. Ch. Russe*, p. 5, 1893.
- SCHMIEDBERG. — 1. *Lehrb. d. Pharmakol.*, Leipzig, 1903.
- 2. *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, t. XXXIV, p. 2550.
- 3. *Ibid.*, t. XXXIV, p. 2550.
- SCHNEIDER. — 1. *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, t. XXV, p. 1281, 1440, 1892.
- SMITH. 1. *Pflüger's Arch.*, t. LIII, p. 481.
- SOUBEYRAN. — 1. L. PRUNIER, *Les Médicaments Chimiques*, p. 136, 1896.
- 2. *Journ. de Pharm. et de Ch.*, t. XXV, p. 742, 1854.
- STEINBERG (W). — 1. *Arch. f. Physiol.*, p. 451, 1898; p. 367, 1899.
- STERNBERG. — 1. *Zeit. f. Klin. Med.*, t. XXXVIII, p. 65.
- STOCKVIS et SPRUYTS. — 1. *Arch. intern. de Pharmacodyn.*, t. VI, p. 279.
- STREBEL. — 1. *Deut. Med. Zeit.*, n° 103, p. 1145, 1903.
- THÉNARD. — 1. *Ann. de Ch. et Phys.*, t. IX, p. 441; t. X, p. 114, 335, 1818.
- TROOST. — 1. *C. R.*, t. XLIII, p. 921.
- VAHLEN. — 1. V. AUGER, *Les Médicaments nouveaux*, *Bull. Soc. Chim.*, 1905.
- VÉE. — 1. *Journ. Pharm. et Chim.*, t. XLII, p. 84, 1862.
- VERBRUGGE. — 1. *Arch. de Pharmakol.* t. V, p. 161.
- VULPIAN. — 1. *Arch. de Physiol. et Pathol.*, t. I, p. 472.
- WENGEL et RUNGEN. — 1. *Diet. de Chimie de Villon et Guichard*.
- WILLSTAETER. — 1. *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, p. 1575, 2216.
- ZSIGMONDY. — 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCCI, p. 29.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

Abiétate de sodium	145	Acide chlorhydrique	93
Abrastol	211	— chromique	106
Acétate d'aluminium	246	— cyanhydrique	95
— d'ammonium	191	— fluorhydrique	92
— d'argent	330	— iodhydrique	95
— de cuivre	278	— phosphorique	100
— de fer	269	— prussique	95
— de lithium	181	— sulfurique	98
— de magnésium	225	Actol	331
— de mercure	300	Adrénaline	66
— de plomb	281	Airol	313
— de potassium	170	Albargine	333
— de sodium	144	Albuminate de fer	252
— de strontium	214	— de mercure	288
— de thallium	343	Alcoolé d'ammoniaque	112
— d'uranium	342	Alsol	246
— de zinc	235	Aluminate de cuivre	277
Acide arsénique	105	Alumine	244
— azotique	96	Alumol	247
— borique	105	Aluns	245
— boroglycérique	106	Ammoniaque	111
— borophénique	106	Amykas	105
— borotartrique	106	Anhydride arsénieux	102
— bromhydrique	94	— chromique	107

Anhydride osmique	109	Azotate de fer	262
— sulfureux	97	— de mercure	298
— vanadique	109	— de plomb	280
Anilarsinate de sodium	154	— de potassium	164
Anthion	164	— de sodium	130
Antifungine	225	— d'uranium	341
Antimoine	315	— de zinc	233
Antimoine diaphorétique		Azotite de potassium	164
lavé	166	— de potassium et de	
Antimoniate acide de po-		cobalt	243
tassium	166	— de sodium	130
Argentamine	332	Bain arsenical Trasbot	104
Argent	324	— Tessier	104
Argentol	331	Benzoate d'ammonium	193
Argonine	334	de bismuth	311
Arrhénal	152	de calcium	208
Arséniate d'ammonium	190	de lithium	182
— citroammoniacal	267	de magnésium	226
— de cuivre	276	de mercure	301
— de fer	266	de potassium	174
— de lithium	179	— de sodium	147
— de manganèse	241	Beurre d'antimoine	315
— de potassium	165	— de zinc	228
— de sodium	132	Bicarbonate de soude	135
Arsenic	77	Bioxyde de calcium	197
Arsénite d'argent	330	de magnésium	220
— de cuivre	276	de sodium	120
— de fer	266	— de zinc	231
— de potassium	165	Bismal	313
— de sodium	132	Bismon	314
Asaprol	211	Bismuth	304
Aseptine	105	Bismutose	314
Astérol	302	Bisulfate de sodium	128
Atoxyle	154	Blanc de fard	307
Azotate d'ammonium	188	Bleu de Prusse	268
— d'argent	329	Borate d'aluminium	245
— de haryum	216	— d'ammonium	191
— de bismuth	307	— de bismuth	309
— de cuivre	275		

Borate de calcium	205	Capsules	45
— de magnésium	225	Carbonate d'ammonium	190
— de sodium	137	— de bismuth	309
— de zinc	234	— de calcium	204
Borax	137	— de cuivre	277
Boricine	138	— de fer	267
Borobenzoate d'ammonium	193	— de lithium	179
— de sodium	147	— de magnésium	224
Borocitrate de lithium	182	— de plomb	280
— de magnésium	226	— de potassium	167
— de sodium	146	— de sodium	135
Boroformiate d'aluminium	245	— de zinc	234
Borol	138	Carbure de calcium	199
Borosalicyle de sodium	148	Cardine	66
Borotartrate acide de potassium	173	Caséinate de mercure	303
— de sodium	147	Caustique de Bretonneau	79
Brome	70	— de Filhos	160
Bromolactate de fer	270	— de Récamier	337
Bromure d'ammonium	185	— de Vienne	160
— de baryum	215	Cérébraline	67
— de bismuth	305	Cérébrine	67
— de calcium	195	Céruse	280
— de fer	253	Charbons	77
— de lithium	177	Charpie boriquée de Les- ter	105
— de magnésium	217	Chaux	196
— de mercure	289	Chlorate de magnésium	221
— de nickel	243	— de potassium	161
— d'or	337	Chlore	70
— de strontium	213	Chlorhydrophosphate de chaux	204
— de zinc	229	Chloroaurate de sodium	337
Cacodylate de fer	273	Chloriodure de mercure	291
— de magnésium	227	Chlorol	288
— de potassium	176	Chlorure d'aluminium	244
— de sodium	153	— d'ammonium	185
Calomel	286	— d'antimoine	315
Calomelol	286	— d'argent	327
Camphoroxol	92	— de baryum	215

Chlorure de calcium	194	Crurine	310
— de chaux	199	Cuprargol	279
— ferreux	250	Cupricine	277
— ferrique	251	Cuprocitrol	278
— manganèse	239	Cuprol	278
— magnésium	217	Cyanure d'argent	328
— mercurammonium	288	— de cuivre	277
— mercure	286	— de mercure	291
— nickel	243	— d'or	338
— d'or	336	— de potassium	159
— de palladium	340	— de potassium et	
— de potassium	155	d'argent	328
— de sodium	118	— de sodium	119
— stanneux	322	— de zinc	230
— de strontium	213	Dermatol	312
— de thallium	342	Diméthylarsinate de so-	
— de zinc	228	dium	153
Chocolats	47	Diurétine	148
Chologènes	303	Eau antiputride de Beau-	
Cinnamate de sodium	147	fort	99
Citrarine	146	— d'arquebuse de Thé-	
Citrate d'argent	331	den	99
— de bismuth	311	boriquée	105
— de cuivre	278	— de chaux	197
— de fer	270	distillée	80
— de lithium	182	— gazeuse oxyazotique	113
— de magnésium	226	— de Javel	124
— de manganèse	242	— de Luce	112
— de sodium	146	— minérales	82
— de zinc	236	— oxygénée	88
Citrozon	110	— phlagédénique jaune	295
Collargol	324	— noire	293
Coton hydrophile	49	— de Rabel	99
— iodé	52	— sédative	112
Couperose blanche	232	Ektogan	231
— bleue	274	Elixir de Brugnatelli	99
— verte	259	— de Haller	100
Crayons à l'alcool	144		

Emétique	320	Gaïacolsulfonate de potas-	
Epithol	278	sium	175
Erythrol	305	Gallate de bismuth.	312
Esprit ammoniacal anisé	112	— de mercure	302
— de Mindérerus.	191	— de zinc	236
Eston	246	Gaz hilarant	112
Essence de Ward	112	Globules	46
Etain	322	Glycérophosphate d'ammo-	
Ethiops martial	257	niium.	193
— minéral.	295	— de calcium.	208
Ethylate de sodium	145	— de fer.	273
Ethylsulfate de sodium	149	— de lithium.	183
Eunatrol	145	— de magné-	
		sium	226
		— de potas-	
Fer	248	sium	174
— Bravais.	256	— de sodium.	150
— dialysé	256	Gorite.	197
Ferropyrine	253	Granules.	59
Ferrotartrates.	272		
Ferrozou.	110	Helcosol	312
Fleurs martiales.	251	Hermophényle	303
Fluorol	118	Hétol	147
Fluorure d'ammonium.	184	Hippurate de calcium	208
— d'argent	326	Hopogan.	220
— de baryum	214	Hydrocarbonate de magné-	
— ferreux	250	sium	224
— de magnésium	216	Hydrolats	81
— de potassium	155	Hypochlorite de calcium	199
— de sodium	117	— de soude	130
Fluosilicate d'ammonium.	191	Hypophosphite d'ammo-	
— de mercure.	299	niium	189
— de sodium	140	— de calcium.	202
Foie de soufre.	123-161	— de fer.	263
— calcaire	198	— de magné-	
Formeston	246	sium	223
Formiate de lithium	181	— de manga-	
— de sodium	143	nèse.	241
— de zinc	235	— de sodium	130
Fumigation Guytonnienne.	70		

Hypophosphite de zinc	233	Iodure de soufre	113
Hypo sulfite d'ammonium	186	— de strontium	213
— de calcium	201	— de thallium	342
— de magnésium	221	— de zinc	290
— de mercure	297	Iodyline	312
— de sodium	125	Itrol	331
Hyrgol	285		
		Kermès	319
Ibit	313		
Ichthargane	332	Lactate d'argent	331
Injection Hirsch	293	— de bismuth	311
Iodate d'argent	328	— de calcium	207
— de calcium	200	— de fer	270
— ferrique	259	— de lithium	181
— de lithium	177	— de manganèse	242
— de mercure	295	— de magnésium	225
— de potassium	162	— de mercure	300
— de sodium	124	— de sodium	145
Iode	71	— de strontium	214
Iode caustique	159	— de zinc	235
Iodobromure de calcium	196	Lactocitrate de fer	270
Iodosaccharate de fer	254	Lactophosphate de chaux	207
Iodure d'ammonium	186	— de fer	264
— d'antimoine	316	— de manga-	
— d'argent	327	— nèse	242
— d'arsenic	132	— de magné-	
— de baryum	216	— sium	226
— de bismuth	305	— de zinc	236
— de cadmium	237	Lenicet	246
— de calcium	195	Liniment ammoniacal	112
— de fer	253	— oléo-calcaire	99
— de lithium	177	Limonade purgative	226
— de magnésium	218	— sulfurique	99
— de manganèse	240	Liqucur de Boudin	104
— de mercure	289	— de cailloux	168
— d'or	338	— de Fowler	103-165
— de plomb	279	— de Pearson	105
— de potassium	157	— de van Swieten	288
— de sodium	119	Liquide vésicant	112

Litharge	279	Or mussif	323
Lotion sulfurée	161	— potable	338
Magistère de bismuth	307	Orphol	313
Magnésie	218	Orpiment	114
Massicot	279	Oxalates de potassium	171
Médecine blanche	220	— ferreux	269
Menthoxol	92	Oxols	92
Mercolinte	285	Oxybromure de bismuth	305
Mercure	284	Oxycyanure de mercure	292
Mercure soluble d'Hahnemann	298	Oxydasine	110
Mercuriol	285	Oxyde d'antimoine	317
Mercuriophénol	301	— d'argent	328
Mercuriol	303	— aurique	338
Métavanadate de lithium	180	— de bismuth	306
Minium	280	— de cuivre	274
Monométhylarsinate de sodium	152	— de fer	254
Naphtolate de bismuth	313	— de magnésium	218
Naphtolsulfonate d'aluminium	247	— de manganèse	240
— de calcium	211	— de mercure	293
Naphtoxol	92	— de zinc	230
Nargol	333	Oxygène	73
Nervine	67	Oxyiodure de bismuth	305
Nervol	110	Palladium	340
Nitrates (voyez azotates).		Pancréatinat de bismuth	314
Noir de fumée	78	Pansements	49
Oléate de mercure	300	Papiers médicamenteux	50
— de plomb	282	Pastilles	55
— de potassium	171	Pâtes	54
— de sodium	145	Peptonate de bismuth	314
— de zinc	235	— de fer	256
Onguents	48	— de mercure	288
Or	334	Perborate de sodium	139
		Perborax	139
		Percarbonate de potassium	167
		— de sodium	137
		Perchlorate de potassium	162
		Perhydrol	90
		Perhydrol magnésien	221

Perhydrol zincique	231	Phosphate de bismuth	309
Perles	47	— de calcium	203
Permanganate de bismuth.	310	— de cuivre	276
— de calcium.	205	— de fer	203
— de potas-		— de lithium	179
sium	169	— de magnésium.	223
— de sodium.	142	— de manganèse	241
— de zinc	234	— de sodium	131
Persulfate d'ammonium	187	— de strontium	214
— de potassium.	163	— de zinc	233
— de sodium.	129	Phosphite de magnésium	223
Phénate d'ammonium	193	Phospholactates, voyez Lac-	
— de bismuth	311	tophosphates.	
— de calcium	208	Phosphore	76
— de lithium	182	Phosphore de Homborg	195
— de mercure	301	Phosphovanadate de so-	
— de sodium	148	dium	143
— de zinc	236	Phosphure de zinc.	115
Phénégol	303	Pierre à cautère	160
Phénolsulfonate d'alumi-		— infernale	329
nium.	247	Pilules	59
— d'ammo-		Pilules Pink	208
nium.	194	Platine	339
— de calcium.	211	Pneumine	67
— de lithium.	183	Polysulfure de calcium	199
— de magné-		— de potassium	160
sium	227	— de sodium	121
— de manga-		Pommade horiquée	105
nèse	242	— de Lyon	294
— de mer-		— de Régent,	295
cure	302	Potasse caustique	160
— de plomb	283	Poudres	59
— de potas-		Poudre des Chartreux	319
sium	174	Protargol	332
— de sodium.	151	Protoxyde d'azote	112
— de zinc	237	Pulmine	67
Phénylpropiolate de so-		Pulmonine	67
dium.	148	Pyrogallate de bismuth.	312
Phosphate d'ammonium	189	Pyrophosphates de fer	264

Pyrophosphates citro-am- moniacal.	265	Sel de Saturne	281
— tartro-so- dique	266	— de Schlippe	317
Quadroxalate de potassium.	171	— de Sedlitz.	222
Quinosol.	176	— de Seignette.	173
Radium	343	— de Vichy	136
Résorcinate de bismuth.	312	— volatil anglais	190
Saccharate de calcium	207	Sérums	60
— de fer	255	Silberol	331
Safran de Mars	257	Silicate d'aluminium.	246
Salicylate d'ammonium.	193	— de potassium.	168
— d'aluminium.	246	— de sodium.	140
— de bismuth	311	Sinapismes.	53
— de cadmium	238	Siroline	175
— de calcium.	208	Solution de Flemming.	109
— de fer	272	Soude caustique.	120
— de lithium.	182	Soufre.	74
— de magnésium	226	Soufre doré d'antimoine	317
— de mercure	301	Sozal	247
— de potassium.	174	Sparadraps	53
— de sodium.	148	Stéarate de sodium	144
— de zinc	236	— de zinc.	235
Salumine	246	Sublamine	297
Salpêtre	164	Subeston.	246
Sanatogène.	151	Sublimé corrosif.	287
Sel ammoniac.	185	Sublimophénol	301
— de Bornit.	236	Succinate d'ammonium.	192
— de Boutigny.	291	— de fer.	270
— de cobalt	242	— de potassium.	172
— d'Epsom	222	— de sodium.	147
— de Figuiet	337	Succinimide mercurique	300
— de Monsel.	261	Suie	79
— d'oseille	171	Sulfanilate de sodium	151
— de phosphore	189	Sulfate d'aluminium.	244
— de Preston	191	— d'ammonium.	187
		— de cadmium	238
		— de calcium.	202
		— de cuivre	274
		— de cuivre ammonia- cal	275

Sulfate de fer	259	Surrénine	66
— de magnésium	222		
— de manganèse	240	Tablettes	56
— de mercure	296	Tachiol	326
— de nickel	243	Taffetas d'Angleterre	53
— de potassium	162	Takamine	66
— de sodium	128	Tanate de bismuth	313
— de thallium	343	— de mercure	302
— de zinc	233	— de zinc	236
Sulfite d'ammonium	187	Tartrate d'ammonium	192
— de calcium	201	— de fer	271
— de magnésium	221	— de lithium	182
— de manganèse	240	— de potassium	172
— de plomb	280	— de sodium	147
— de potassium	162	Tartre stibié	320
— de sodium	125	Teinture d'iode	72
— de zinc	233	Thiocol	175
Sulfhydrate d'ammonium	186	Thioforme	314
— de zinc	232	Thiophène-monosulfonate	
Sulfobenzoate de potas-		de sodium	152
sium	175	Thymolacétate de mercure	302
Sulfocréosotate de potas-		Thymolate de mercure	302
sium	175	Tinkal	137
Sulfoïde	75	Turbith minéral	296
Sulfophénate d'argent	331	— nitreux	298
Sulfocyanure de bismuth	309		
— de sodium	140	Urate d'ammonium	193
Sulfuricinate de sodium	149	Urolysine	110
Sulfosalicylate de sodium	151		
Sulfure d'antimoine	317	Valérianate d'ammonium	192
— d'arsenic	114	— de bismuth	310
— de calcium	198	— de cadmium	238
— d'étain	323	— de fer	269
— ferreux	258	— de lithium	181
— de mercure	295	— de magnésium	225
— de potassium	160	— de potassium	171
— de sodium	121		
Suprarénine	66		
Surrénaline	66		

Valérianate de sodium . . .	144	Vitriol blanc	232
— de zinc	235	— bleu	274
Vanadate de fer	268	— vert	259
— de sodium	142		
Verdet cristallisé	278	Zinol	247

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

1° Du rôle du chimiste dans l'industrie pharmaceutique. Relations entre la constitution des composés chimiques et leurs propriétés physiologiques.	1-44
2° De la préparation des principales formes médicamenteuses.	44-60
3° Sérums	60-68

PREMIÈRE PARTIE

Métalloïdes et leurs composés

CHAPITRE PREMIER

Chlore, Brome, Iode, Oxygène, Soufre, Phosphore, Arsenic, Carbone	69-79
---	-------

CHAPITRE II

Eaux, Eau oxygénée	79-92
------------------------------	-------

CHAPITRE III

Hydracides et acides oxygénés	92-110
---	--------

CHAPITRE IV

Combinaisons binaires des métalloïdes.	111-116
--	---------

DEUXIÈME PARTIE

Métaux et Sels métalliques

CHAPITRE V

Composés du sodium	117-154
------------------------------	---------

CHAPITRE VI

Composés du potassium.	154-176
--------------------------------	---------

CHAPITRE VII

Composés du lithium.	176-183
------------------------------	---------

CHAPITRE VIII

Sels ammoniacaux	183-194
----------------------------	---------

CHAPITRE IX

Composés du calcium.	194-212
------------------------------	---------

CHAPITRE X

Composés du strontium et du baryum	212-216
--	---------

CHAPITRE XI	
Composés du magnésium	216-227
CHAPITRE XII	
Composés du zinc et du cadmium.	228-239
CHAPITRE XIII	
Composés du manganèse, du nickel et du cobalt.	239-243
CHAPITRE XIV	
Composés de l'aluminium	244-247
CHAPITRE XV	
Composés du fer	247-273
CHAPITRE XVI	
Composés du cuivre	273-279
CHAPITRE XVII	
Composés du plomb	279-283
CHAPITRE XVIII	
Composés du mercure	283-303
CHAPITRE XIX	
Composés du bismuth.	303-314
CHAPITRE XX	
Composés de l'antimoine et de l'étain	315-323

CHAPITRE XXI

Composés de l'argent 324-334

CHAPITRE XXII

Composés de l'or, du platine, de l'uranium, du thal-
lium, substances radio-actives 334-345



