

Dans la préparation de la pommade citrine, la nature de la solution est la même que celle du réactif de Poutet : le métal se trouve à l'état de sel mercurieux et de sel mercurique, et la présence de l'acide hypoazotique se manifeste par la couleur rouge de la liqueur et par son odeur nitreuse. Les mêmes phénomènes chimiques doivent donc résulter de son action sur le corps gras ; mais la décomposition est plus profonde, parce que la proportion de la dissolution mercurielle est plus forte, et parce que le mélange se fait à une température assez élevée pour qu'il y ait dégagement d'acide carbonique et de deutoxyde d'azote, qui réagit sur l'acide azotique et sur les azotates de mercure. Ces derniers sont ramenés, au moins en partie, à l'état d'azotate basique ou *Turbith nitreux*, lequel concourt, en même temps qu'une matière colorante jaune de nature organique, à donner à la pommade sa couleur citrine.

Au moment de sa préparation, la pommade citrine peut être considérée comme un mélange d'élaïdine, de matière colorante jaune, d'élaïdate de mercure et d'azotate de mercure, dont une partie, au moins, est à l'état de turbith nitreux. La consistance ferme de la pommade s'explique, d'ailleurs, par la formation de l'élaïdine, plus solide que l'axonge.

L'action décomposante exercée par les éléments organiques sur l'azotate de mercure continue après le refroidissement de la pommade. Elle est accompagnée d'un dégagement lent de bioxyde d'azote, suivant Vogel, mais qui est probablement mélangé d'azote, d'après une observation de M. Boudet. Les portions de graisse qui ont échappé à la première action se transforment en élaïdine, et celle-ci exerce probablement une action décomposante sur l'acide azotique et sur l'azotate de mercure. La quantité d'azotate qui est restée neutre devient successivement basique, et plus tard, suivant l'observation de M. Laudet, l'azotate mercurieux basique disparaît en entier de la pommade, qui blanchit dans toute sa masse. Ultérieurement enfin, la pommade prend une couleur grise parce qu'une partie du mercure est réduite à l'état métallique.

On préparait autrefois la pommade citrine au moyen de l'axonge seule. Grâce à l'emploi de parties égales d'axonge et d'huile d'olive, la pommade durcit moins vite et se conserve mieux. Cette modification, proposée par Thompson, a été généralement adoptée. Planché a même conseillé de n'employer que de l'huile d'olive ; mais il avait en même temps augmenté la proportion d'azotate.

Quand on mélange la pommade citrine avec du cérat, ou quelque autre corps gras, surtout à chaud, elle prend une couleur grise,

parce que l'action désoxydante subie par l'azotate se reproduit avec plus d'énergie au contact d'un corps gras non modifié ; elle entraîne la réduction complète du mercure. Cet effet se produit d'une manière plus prononcée encore, si l'on ajoute certaines huiles essentielles à la pommade dans le but de l'aromatiser.

MERCURE SOLUBLE D'HAHNEMANN. — Syn. : *Azotate ammoniaco-mercurieux.*

Pr. : Azotate mercurieux cristallisé..... Q. V.
Solution aqueuse d'ammoniaque..... S. Q.

On introduit l'azotate mercurieux cristallisé dans un mortier de verre ou de porcelaine, et on le triture avec de l'eau aiguisée d'acide azotique, jusqu'à ce que tout le sel soit dissous ; on emploie pour opérer cette dissolution la plus petite quantité possible d'acide.

On verse dans cette liqueur, en remuant continuellement, de l'ammoniaque saturée, étendue de 30 à 40 fois son poids d'eau ; on ajoute l'ammoniaque par petites parties, et l'on s'arrête aussitôt que le précipité ne présente plus une teinte noire foncée, on se hâte de séparer le dépôt de la liqueur qui le surnage, on le lave, et on le fait sécher à une douce chaleur.

L'opinion des chimistes a beaucoup varié touchant la composition qu'il convient d'attribuer au mercure soluble d'Hahnemann ; ce fait tient à ce qu'il se produit une combinaison altérable pendant l'opération même, et que le mercure soluble se trouve mélangé avec des proportions différentes des nouveaux corps formés. Nous empruntons au travail de Kane ce que nous allons dire à ce sujet.

Quand on ajoute l'ammoniaque dans la solution d'azotate mercurieux, le premier précipité qui se forme est noir, velouté, dense, et se dépose aisément. Le dépôt qui lui succède est plus léger et reste longtemps en suspension ; sa teinte s'affaiblit de plus en plus ; vers la fin de la précipitation, elle est presque blanche. Kane, ayant divisé en 4 parties les produits de la précipitation, a trouvé dans le premier précipité 82,39 de mercure ; dans le second 84,49 ; dans le troisième 84,50, et dans le dernier 88,97. Le premier précipité noir qui se forme a pour composition $(2\text{Hg}^2\text{O}, \text{AzH}^3)$, AzO^5 ; telle paraît être la composition approximative du mercure soluble d'Hahnemann bien préparé. Le dépôt gris noirâtre, résultant de l'action complète de l'ammoniaque, offre sensiblement la composition $(3\text{Hg}^2\text{O}, \text{AzH}^3)$, AzO^5 .

Mais comme la nature des combinaisons engendrées dans cette opération varie suivant des circonstances qu'il est difficile d'apprécier et de régler ; comme d'ailleurs on ne connaît aucune pro-

priété qui fasse de ce sel un agent thérapeutique spécial, le mélange désigné sous le nom de *mercure soluble d'Hahnemann* a été justement abandonné. Le Codex de 1866 a rayé cette matière du nombre des substances médicamenteuses.

ACÉTATES DE MERCURE.

Il existe deux acétates de mercure : l'*Acétate mercurique* ou *Acétate de deutoxyde de mercure*, $C^2H^3HgO^3$, et l'*Acétate mercureux* ou *Acétate de protoxyde de mercure*, $C^2H^3Hg^2O^3$.

L'acétate mercurique est un sel incolore, il se présente sous la forme de lames nacrées, demi-transparentes, anhydres; il est soluble dans 4 parties d'eau à 10°. Sa dissolution exposée à l'air laisse précipiter de l'oxyde de mercure. L'alcool et l'éther décomposent également ce sel, et en précipitent presque toute la base. On obtient l'acétate mercurique en faisant dissoudre l'oxyde mercurique dans l'acide acétique et laissant cristalliser; ce composé a été autrefois employé en médecine, mais son altérabilité lui fait préférer l'acétate mercureux, qui lui-même est très-rarement usité aujourd'hui.

ACÉTATE MERCUREUX : $C^2H^3Hg^2O^3$. — Syn. : *Terre foliée mercurielle*.

L'acétate mercureux est un sel inodore, incolore, et peu sapide; il est gras au toucher et se présente sous la forme de paillettes nacrées ou de lames micacées d'un blanc argentin, noircissant facilement par un phénomène de réduction, sous l'influence de la lumière. Ce composé se dissout dans 333 parties d'eau froide, il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; mais, à cette température, une partie se décompose en mercure métallique et en acétate mercurique. Une température de 40° suffit pour déterminer le début de la décomposition.

L'acétate mercureux a été employé en médecine comme antisyphilitique, à la dose de 1 à 10 centigrammes, et presque toujours sous la forme de pilules; son action topique est moins irritante que celle du sublimé.

Pour l'obtenir, on décompose une dissolution d'azotate mercureux par une solution d'acétate de potasse, de soude ou de chaux. On triture l'azotate mercureux dans de l'eau aiguillée d'acide azotique, jusqu'à ce que tout le sel soit dissout, et l'on verse dans la dissolution la liqueur renfermant l'acétate alcalin; un excès de cette liqueur est nécessaire pour assurer la décomposition complète de l'azotate. L'acétate mercureux se précipite; on le lave au moyen de l'eau froide, et on le fait sécher à l'abri de la lumière.

PILULES OU DRAGÉES DE KEYSER.

Pr. : Acétate de protoxyde de mercure..... 1 gr.
Manne en larmes..... 20

F. S. A. 100 bols, que vous roulez dans l'amidon; chacun d'eux contiendra 1 centigramme d'acétate de mercure. La formule des pilules de Keyser a singulièrement varié; Keyser lui-même a employé tantôt l'acétate mercureux et tantôt l'acétate mercurique. Dans ce dernier cas, suivant l'observation de M. Mialhe, les dragées sont plus actives et même dangereuses; ce remède est maintenant abandonné.

TARTRATES DE MERCURE.

On connaît deux tartrates de mercure : le *Tartrate mercureux* ou *Tartrate de protoxyde*, et le *Tartrate mercurique* ou *Tartrate de deutoxyde de mercure*; le premier est le seul qui ait figuré autrefois dans les pharmacopées françaises, il est aujourd'hui inusité et n'est plus inscrit au Codex.

Le tartrate mercureux, $C^8H^{12}Hg^2O^{12}$, est un sel incolore et inodore, offrant une saveur métallique faible; il est insoluble dans l'eau pure et notablement soluble dans une dissolution d'acide tartrique. Ce sel s'altère rapidement sous l'influence de la lumière, aussi doit-il être conservé dans des flacons couverts de papier noir. Le sel exposé à la radiation lumineuse noircit peu à peu par la réduction du mercure.

Pour préparer le tartrate mercureux, on fait dissoudre l'azotate mercureux dans de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique, ainsi qu'il a été dit plus haut, et l'on verse cette liqueur dans une dissolution de tartrate neutre de potasse. Il se produit immédiatement un précipité de tartrate mercureux, que l'on fait sécher à l'abri de la lumière et qui doit être conservé dans l'obscurité.

La formation de ce sel provient de la double décomposition de l'azotate mercureux par le tartrate de potasse; l'azotate de potasse reste en dissolution et le tartrate mercureux se dépose. Il importe de se servir d'une dissolution d'azotate de mercure aussi peu acide que possible, afin d'éviter la production de la crème de tartre, qui resterait mêlée au sel mercuriel. Pour la même raison, il vaut mieux verser le sel de mercure dans le sel de potasse que d'opérer d'une manière inverse. Il est indispensable de ne pas faire intervenir la chaleur dans la dessiccation du tartrate mercureux, car il se décompose sous son influence avec une singulière facilité.

CYANURE DE MERCURE : HgC^2Az . — Syn. : *Cyanure mercurique*, *Prussiate de mercure*.

Le cyanure mercurique est un sel incolore, transparent, anhydre, cristallisé en prismes rhomboïdaux; sa saveur est métallique et nauséabonde. 100 parties d'eau à + 15° dissolvent 5,47 de cyanure, à + 100° elles en dissolvent 37. Le cyanure de mercure est soluble dans 1/10 de son poids d'alcool à + 15°, et dans trois fois plus d'alcool à la température de l'ébullition.

On prépare ce sel de la manière suivante :

Pr. : Bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique).....	4
Oxyde mercurique.....	3
Eau distillée.....	40

On réduit l'oxyde de mercure et le bleu de Prusse en poudre très-fine, sur un porphyre; on les fait bouillir ensuite dans une capsule de porcelaine ou de grès, avec 40 parties d'eau. Lorsque la matière prend une couleur brun clair, on sépare le liquide par filtration, et l'on soumet le résidu à l'ébullition, pendant quelques instants, avec une nouvelle quantité d'eau; on filtre; on évapore les liqueurs et on les laisse cristalliser.

Il arrive souvent que l'on n'obtient pas immédiatement du cyanure de mercure pur. L'opération a réussi quand le sel ainsi que sa dissolution sont incolores et, de plus, lorsque les cristaux sont transparents, nets, à faces planes et non mélangés d'agglomérations en choux-fleurs.

Une liqueur colorée annonce un excès de fer; des cristaux groupés en mamelons indiquent un excès d'oxyde de mercure. Dans le premier cas, on fait digérer la solution de cyanure mercurique avec une petite quantité d'oxydocyanure mercurique, afin de précipiter le fer. Il arrive souvent qu'une proportion plus ou moins considérable d'oxydocyanure mercurique se produit pendant la réaction; ce sel cristallise en aiguilles mamelonnées. On détruit ce composé en faisant passer dans la dissolution un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que la liqueur, fortement agitée, conserve une légère odeur d'acide cyanhydrique. L'acide sulfhydrique décompose une partie du cyanure de mercure, forme du sulfure noir de mercure insoluble, et met en liberté de l'acide cyanhydrique. Tant qu'il reste de l'oxydocyanure de mercure dans la solution, l'acide cyanhydrique le décompose en eau et en cyanure mercurique; aussitôt que l'odeur cyanhydrique persiste après l'agitation, on a la preuve que tout l'oxyde mercurique est détruit; à ce moment, on filtre la liqueur, on l'évapore et on la fait cristalliser.

Quant à la réaction de l'oxyde de mercure sur le bleu de Prusse ou ferrocyanure ferrique, elle est fort simple; le cyanogène du ferrocyanure ferrique se fixe sur le mercure, et l'oxygène de l'oxyde de mercure se combine au fer et le convertit en un mélange d'oxydes ferreux et ferrique. Ces deux oxydes se déposent et forment le résidu de l'opération; ils sont unis à de l'alumine, quand on opère au moyen du bleu de Prusse du commerce.

On peut également préparer le cyanure de mercure, en faisant réagir sur l'oxyde mercurique l'acide cyanhydrique obtenu par le procédé de Pessina. On a soin de réserver une fraction de l'acide et l'on verse la plus grande partie sur de l'oxyde mercurique porphyrisé: le mélange est agité jusqu'à ce que l'odeur hydrocyanique ait disparu complètement. La liqueur contient une certaine proportion d'oxydocyanure de mercure; on y ajoute de l'acide cyanhydrique, lequel transforme l'oxydocyanure en cyanure mercurique; on filtre, on évapore et l'on fait cristalliser. Il est nécessaire d'employer une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le cyanure mercurique, à mesure qu'il se produit. Si la liqueur conserve l'odeur prussique en même temps qu'il reste de l'oxyde non attaqué, il faut en conclure que l'eau manque, et l'on doit en ajouter. Notons qu'au lieu d'oxyde rouge de mercure porphyrisé, il est préférable de prendre l'oxyde jaune de mercure obtenu par la décomposition d'un sel mercurique à l'aide de l'hydrate de potasse.

On peut encore préparer le cyanure de mercure par le procédé suivant :

Pr. : Ferrocyanure de potassium.....	2
Sulfate mercurique.....	3
Eau bouillante.....	15

On fait bouillir le mélange pendant un quart d'heure et on filtre. On évapore ensuite à siccité la liqueur à une température très-modérée, et l'on reprend la masse par l'alcool à 90° bouillant; celui-ci dissout le cyanure de mercure et laisse le cyanure de fer et le sulfate de potasse.

Propriétés thérapeutiques. — Le cyanure de mercure a été préconisé par quelques personnes comme le plus puissant des agents antisiphilitiques. On a prétendu qu'il ne causait jamais de salivation, de cardialgie, ni de diarrhée; mais toutes ces assertions sont erronées, et l'emploi de ce sel est actuellement abandonné. M. Mialhe croit qu'en présence des chlorures alcalins de l'économie, ce sel se change en chlorure mercurique et en cyanure alcalin.

Oxydocyanure de mercure. — Il se présente sous la forme de

petits cristaux aciculaires, beaucoup plus solubles que le cyanure de mercure; sa composition est exprimée par la formule $\text{HgC}^2\text{Az}, \text{HgO}$.

On prépare ce composé en faisant digérer dans l'eau 100 parties de cyanure de mercure et 22 parties d'oxyde mercurique; on filtre et l'on évapore doucement la solution. Cette combinaison est facilement décomposable par la chaleur.

Ce sel extrêmement vénéneux a été, comme le cyanure mercurique, l'objet de quelques essais thérapeutiques; mais son action toxique violente et son altérabilité l'ont fait justement bannir de la matière médicale.

Cyanhydrargyrate d'iodure de potassium. — La composition de ce sel peut être représentée par la formule $2(\text{C}^2\text{AzHg}), \text{KI}$. Il offre la forme de belles paillettes incolores et nacrées; il se dissout dans l'eau, est peu soluble dans l'alcool froid, mais est très-soluble dans l'alcool bouillant. Les acides le décomposent instantanément et en précipitent du deuto-iodure de mercure. On prépare ce sel en mélangeant deux solutions équivalentes de cyanure mercurique et d'iodure de potassium, puis faisant cristalliser.

Ce sel a été employé dans le traitement de certaines affections syphilitiques rebelles; il est actuellement inusité.

IODURES DE MERCURE.

L'iode forme avec le mercure deux combinaisons : le *Proto-iodure* ou *Iodure mercurieux* Hg^2I ; le *Deuto-iodure* ou *Iodure mercurique* HgI .

Ces deux iodures sont employés, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, dans le traitement des affections syphilitiques et scrofuleuses.

DEUTO-IODURE DE MERCURE : HgI . — Syn. : *Biiodure de mercure*, *Iodure mercurique*.

Le deuto-iodure de mercure est remarquable par sa belle couleur rouge vif; cette teinte passe au jaune lorsqu'on chauffe ce composé, qui fond, se sublime et se condense en cristaux d'un beau jaune, lesquels deviennent rouges en se refroidissant. Le deuto-iodure de mercure est insoluble dans l'eau; il se dissout en proportion notable dans l'alcool bouillant et se sépare sous la forme de cristaux rouges brillants, par le refroidissement de la solution alcoolique. Ce composé possède la propriété de se combiner avec les iodures alcalins et de former avec eux des sels solubles et cristallisables, dans lesquels il remplit le rôle électro-négatif.

Préparation. — Pour préparer l'iodure mercurique, on dissout

séparément, dans une grande quantité d'eau, 100 parties d'iodure de potassium et 80 parties de chlorure mercurique; on verse une des deux liqueurs dans l'autre; on lave le précipité rouge d'iodure mercurique; on le sèche à une basse température et on le conserve dans un flacon de verre jaune contre l'influence de la lumière.

Si l'on verse la dissolution d'iodure de potassium dans la dissolution de sublimé, un précipité rouge d'iodure mercurique apparaît au moment des premières affusions de la liqueur, et se redissout par l'agitation. Ce phénomène tient à ce qu'il se produit une combinaison soluble d'iodure de mercure et de chlorure mercurique. Par l'addition d'une certaine quantité d'iodure alcalin, il arrive un moment où le précipité formé persiste, mais il est d'un rouge blanchâtre; c'est une autre combinaison d'iodure et de chlorure mercuriques ($\text{HgI}, 2\text{HgCl}$), plus riche en iodure que la précédente. Une nouvelle proportion d'iodure alcalin achève la décomposition du chlorure mercurique, et le dépôt prend une couleur d'un rouge vif; il est alors constitué par de l'iodure mercurique. Il faut arrêter l'affusion, car si l'on ajoutait une nouvelle proportion d'iodure de potassium, celui-ci dissoudrait l'iodure mercurique et formerait un sel double soluble : HgI, KI .

Quand on verse, au contraire, le sublimé dans l'iodure de potassium, le premier précipité d'iodure de mercure se redissout par l'agitation, parce que la combinaison soluble d'iodure mercurique et d'iodure alcalin (iodhydrargyrate de potassium) se produit. Le deuto-iodure de mercure continue à se dissoudre tant que, grâce à l'excès d'iodure alcalin, ce composé prend naissance; mais lorsqu'il n'y a plus d'iodure de potassium libre, une nouvelle affusion de chlorure mercurique réagit sur l'iodure de potassium engagé en combinaison, et donne, par double échange, naissance à un précipité rouge. Ce dépôt, composé d'iodure de mercure pur, conserve sa couleur brillante si l'on a soin de laisser dans la liqueur un léger excès d'iodure de potassium. Du moment où celui-ci serait entièrement détruit, le chlorure mercurique formerait avec l'iodure mercurique le composé rose pâle dont avons précédemment parlé. Lorsque cet accident se produit, il suffit, pour y porter remède, de verser dans la liqueur une petite quantité de la solution d'iodure potassique.

On voit, en résumé, que, soit que l'on verse le sublimé dans l'iodure, ou l'iodure dans le sublimé, la condition nécessaire pour obtenir un produit doué d'une belle couleur et exempt de chlorure mercurique, est de laisser dans les liqueurs de l'iodure de potassium libre; celui-ci, à la vérité, retient une faible quantité d'iodure mercurique.