

il détone quand on le chauffe avec du soufre; il transforme le chlore en acide hypochloreux, et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Le deutoxyde de mercure peut être préparé en soumettant le métal à une température assez élevée pour qu'il soit constamment en ébullition. Le mercure absorbe l'oxygène de l'air et se transforme peu à peu en petites écailles cristallines d'un beau rouge foncé, que les anciens chimistes nommaient *précipité per se*.

On prépare encore l'oxyde de mercure en soumettant l'azotate de mercure à une calcination ménagée, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On obtient ainsi une poudre rouge clair.

Enfin l'oxyde de mercure peut être obtenu par voie humide, en décomposant par un excès de potasse ou de soude une solution de bichlorure de mercure ou d'azotate de deutoxyde de mercure. L'oxyde préparé par cette dernière méthode est toujours jaune et amorphe.

Le deutoxyde de mercure se combine avec l'ammoniaque; ce composé joue le rôle d'une base, susceptible de s'unir aux acides et de les neutraliser complètement. Il a pour formule $(3\text{HgO}, \text{AzHgH}^2 + 3\text{HO})$.

L'oxyde ammonio-mercurique s'obtient en traitant l'oxyde rouge ou l'oxyde jaune de mercure par l'ammoniaque caustique concentrée; il se forme une poudre jaune qu'on lave rapidement et que l'on sèche au-dessus de l'acide sulfurique. Placé dans le vide à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique, il perd 2 équivalents d'eau et devient brun; chauffé de 100 à 130°, il perd son troisième équivalent d'eau et possède alors la formule $3\text{HgO}, \text{AzHgH}^2$. Cette base peut saturer un équivalent d'acide en formant des sels très-nettement cristallisés.

Caractères distinctifs des sels de mercure.

Les sels de mercure au minimum et les sels au maximum possèdent un certain nombre de caractères communs; ils peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure sont volatils ou décomposables par une chaleur modérée: les métaux facilement oxydables, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, précipitent le mercure de ses dissolutions. Ainsi, lorsqu'on dépose sur une lame de cuivre décapée une goutte d'une solution neutre ou légèrement acide d'un sel de mercure, qu'on lave après quelques instants la partie humectée, et qu'on frotte avec un bout de papier la tache grise qui reste, elle prend l'éclat métallique et la blancheur de l'argent.

Si l'on chauffe la tache, elle disparaît par suite de la volatilisation du mercure.

Le protochlorure d'étain réduit avec facilité les sels de mercure.

La présence des matières organiques masque souvent les réactions des sels de mercure, mais le cuivre précipite toujours le mercure à l'état métallique. Chauffés avec de la potasse, de la soude ou de la chaux, ces sels sont décomposés, et il s'en sépare du mercure coulant, facile à distinguer de tous les autres métaux.

Sels de protoxyde de mercure.

Le meilleur moyen d'obtenir un sel de mercure au minimum, c'est de traiter à froid le mercure en excès par l'acide azotique.

Les sels neutres sont incolores; ils prennent une teinte jaune en devenant basiques.

Quelques sels de protoxyde de mercure sont décomposés par l'eau; il se forme un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite.

Ces sels produisent avec les réactifs les précipités suivants:

Potasse. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates alcalins. — Précipité jaune sale, noircissant très-rapidement.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de mercure.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux.

Cyanoferride. — Précipité rouge-brun, devenant blanc avec le temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse caustique avec séparation de mercure métallique.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans le chlore, noircissant dans l'ammoniaque. Lorsqu'on précipite l'azotate de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique forme de l'eau régale avec l'acide azotique mis en liberté, et le protochlorure, qui s'est d'abord précipité se dissout en se transformant en bichlorure de mercure.

Iodure de potassium. — Précipité jaune verdâtre, noircissant par un excès de réactif et se dissolvant ensuite.

Chromate de potasse. — Précipité d'un rouge brique.

Protochlorure d'étain. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, devenant bientôt gris par suite de la formation du mercure métallique.

Sels de deutoxyde de mercure.

Les sels de deutoxyde de mercure sont incolores; les sels basiques sont jaunes; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune d'oxyde de mercure anhydre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc.

Phosphate de soude. — Précipité blanc.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, se décomposant à l'air en bleu de Prusse et en cyanure de mercure.

Acide sulfhydrique. — Précipité d'abord d'un blanc sale, puis d'un jaune rougeâtre, et enfin noir, si l'acide sulfhydrique est en excès.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Même réaction; le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium. — Précipité rouge vif, soluble dans un excès d'iode alcalin et dans un excès de sel mercuriel.

Chromate de potasse. — Précipité jaune-rouge.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Pas de précipité.

Pour reconnaître si une dissolution contient à la fois des sels de protoxyde de mercure et des sels de bi-oxyde, on l'étend d'eau, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique en excès, qui forme, avec le protoxyde de mercure, du protochlorure insoluble qu'on sépare en filtrant. Si la liqueur claire produit un précipité rouge avec l'iode de potassium et un précipité jaune avec la potasse, on peut être certain que la dissolution contenait un mélange de sels de mercure au minimum et au maximum.

Protochlorure de mercure. Hg^2Cl .

Équiv. = 235,5.

Le protochlorure de mercure est souvent appelé en médecine *calomel*, *calomélus*, *mercure doux*, etc.

Il est blanc, inodore, insipide; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces; il est volatil, mais moins que le bichlorure.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool: il faut employer 12000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de protochlorure de mercure. Il devient phosphorescent par le frottement. Sa densité est égale à 7,156.

Les chlorures alcalins, le sel ammoniac, surtout en présence des matières organiques, peuvent le transformer en mercure et en

bichlorure de mercure (MM. Mialhe et Selmi). Ces réactions sont très-importantes au point de vue des applications thérapeutiques du calomel. Il faut éviter de prendre du calomel peu de temps après avoir absorbé des aliments salés.

Le protochlorure de mercure est décomposé lentement par la lumière; il devient gris et se change en un mélange de mercure et de bichlorure.

Le chlore le dissout en le transformant en bichlorure de mercure. L'eau régale agit de la même manière.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme par l'ébullition en mercure et en bichlorure. L'acide azotique le dissout à chaud avec production de vapeurs rutilantes; il se forme un mélange de bichlorure et d'azotate de mercure.

Le protochlorure se combine aisément avec le gaz ammoniac sec, et donne naissance à un composé qui a pour formule : $\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{Az}^3$.

Le calomel est usité en médecine comme vermifuge et purgatif.

Préparation. — On prépare le protochlorure de mercure en ajoutant 1 équivalent de mercure à 1 équivalent de bichlorure. On broie du bichlorure de mercure avec de l'eau et du mercure, dans un mortier de bois; lorsque le mercure est éteint, on fait sécher le mélange à l'étuve, on l'introduit dans un matras à fond plat, et on le porte à une température modérée. Le protochlorure se volatilise et vient se condenser dans la partie froide du matras où il forme un pain que l'on enlève en cassant le vase.

Le protochlorure de mercure peut encore être préparé en chauffant un mélange de sel marin et de sulfate de protoxyde de mercure : $\text{ClNa} + \text{SO}^3, \text{Hg}^2\text{O} = \text{SO}^3, \text{NaO} + \text{Hg}^2\text{Cl}$.

Comme il est difficile d'obtenir du protosulfate de mercure pur, en attaquant du mercure en excès par l'acide sulfurique, on peut remplacer le protosulfate par un mélange de mercure et de sulfate de deutoxyde.

En pharmacie, pour obtenir le protochlorure de mercure en poudre impalpable, on fait rendre la vapeur de ce produit dans un espace où l'on fait arriver en même temps de la vapeur d'eau; le protochlorure se dépose en poudre impalpable et le bichlorure qui pourrait s'y trouver mêlé se dissout dans l'eau. Le chlorure ainsi préparé porte le nom de *calomel à la vapeur*.

Comme le protochlorure de mercure contient toujours une certaine quantité de bichlorure de mercure, qui est un poison très-actif, il est indispensable d'enlever ce dernier corps par des lavages à l'eau bouillante; on lave ordinairement le mercure doux jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide sulfhydrique.

Bichlorure de mercure (sublimé corrosif). HgCl_2 .

Équiv. = 135,5.

Le bichlorure de mercure est soluble dans l'eau.

Ce corps est d'un blanc satiné, transparent; sa saveur est âcre et désagréable; sa densité est 6,5. Il fond à 273° et se sublime à 295° . 100 parties d'eau à 10° dissolvent 6,57 de bichlorure; à 20° 7,39 parties; à 50° , 11,34 parties; à 80° , 24,3 parties; et à 100° 53,96 parties (M. Poggiale). Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il se dissout dans 3 parties d'alcool froid. L'éther sulfurique le dissout facilement et l'enlève même à l'eau.

Le bichlorure de mercure cristallise dans l'eau et dans l'alcool; sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal; ses cristaux sont anhydres. Trituré avec du mercure, il se change en protochlorure, il est décomposé à la température ordinaire par le zinc, le fer, le cuivre. Il est également décomposé par l'étain sous l'influence de la chaleur: en chauffant 1 partie d'étain en limaille avec 5 parties de sublimé corrosif, on obtient le bichlorure d'étain.

Le bichlorure de mercure n'est pas décomposé par l'acide sulfurique, ou du moins cet acide n'agit sur lui qu'avec beaucoup de lenteur, même à chaud. L'acide azotique, et surtout l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement sans lui faire subir d'altération.

Les alcalis caustiques, employés en quantité insuffisante pour décomposer complètement le bichlorure de mercure, le transforment en oxychlorures de mercure.

On obtient encore des oxychlorures de mercure en faisant bouillir une dissolution de sublimé corrosif avec de l'oxyde de mercure.

Ces oxychlorures ont une composition qui varie avec la manière d'opérer et les quantités de matières employées. Ils ont pour formules $2\text{HgO}, \text{HgCl}_2$, — $3\text{HgO}, \text{HgCl}_2$, — $4\text{HgO}, \text{HgCl}_2$.

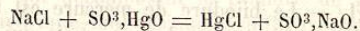
L'ammoniaque forme, dans la dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc de composition variable, mais si l'on fait l'inverse, le produit obtenu a toujours même composition. Ce composé a reçu le nom de *chloramidure de mercure*; et a pour formule $\text{AzH}^2\text{Hg}^2\text{Cl} = \text{HgCl}, \text{AzHgH}^2$. On peut donc le considérer comme une combinaison du bichlorure de mercure avec une substance qui ne différerait de l'ammoniaque qu'en ce qu'un équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par un équivalent de mercure.

Le bichlorure de mercure possède des propriétés toxiques très-énergiques; il corrode les muqueuses et occasionne rapidement la mort.

Le bichlorure de mercure est complètement précipité de ses

dissolutions par l'albumine; aussi a-t-on proposé ce dernier corps comme antidote du sublimé corrosif. Toutefois, le remède n'est efficace que s'il est promptement administré.

Préparation. — Le bichlorure de mercure peut être préparé en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate de bioxyde de mercure et de sel marin: comme le sulfate de mercure que l'on emploie contient toujours une certaine quantité de sel de protoxyde, qui, en présence du sel marin, formerait une quantité équivalente de protochlorure de mercure, on ajoute au mélange un peu de peroxyde de manganèse, qui transforme par son oxygène le sulfate de protoxyde en sulfate de bioxyde.



On opère, en général, sur un mélange de 5 parties de sulfate de mercure, 5 parties de chlorure de sodium sec, et 1 partie de peroxyde de manganèse. On l'introduit dans des matras de verre à fond plat, qui sont chauffés par un bain de sable et enterrés jusqu'au col (fig. 58). Le bain de sable est placé sous une hotte dont le tirage est énergique. On chauffe d'abord doucement, afin de chasser l'humidité; quand le mélange est desséché, on enlève une partie du sable pour laisser les matras couverts seulement à moitié, et l'on augmente le feu, qui doit toujours être conduit avec précaution.

La sublimation dure de huit à dix heures. Quand elle est terminée, on donne un coup de feu pour fondre le sublimé et donner de la cohérence à la masse. On laisse refroidir lentement les matras, et on les casse ensuite pour retirer le bichlorure qui s'est condensé dans leur partie froide.

Usages. — Le produit résultant de l'action de l'albumine sur le sublimé corrosif est complètement imputrescible, de là le principal usage du chlorure de mercure; il sert à conserver les objets d'histoire naturelle et d'anatomie. On l'emploie aussi en médecine, à très-petite dose.

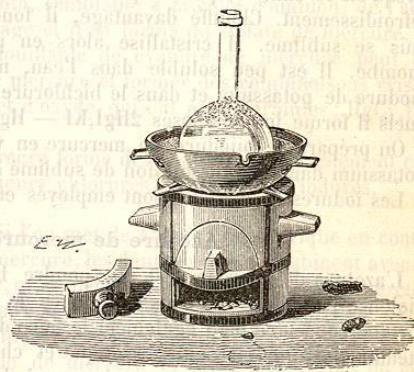


Fig. 58.

Iodures de mercure.

Protoiodure. Hg^2I . — C'est une poudre de couleur jaune-verdâtre, qui, sous l'influence de la lumière, se colore en brun, en se transformant en bi-iodure et mercure métallique. Le même doublement se produit sous l'action de la chaleur.

On prépare le protoiodure de mercure en versant de l'iodure de potassium dans la dissolution d'un sel de protoxyde de mercure. On peut encore l'obtenir en triturant ensemble 127 parties d'iode et 200 parties de mercure avec un peu d'alcool. La pâte verte qui se produit dans ce dernier cas doit être lavée avec de l'alcool bouillant.

Biiodure. HgI . — Le biiodure de mercure est un corps d'un beau rouge à la température ordinaire, mais qui devient jaune lorsqu'on le chauffe, pour reprendre sa couleur primitive par le refroidissement. Chauffé davantage, il fond en un liquide brun puis se sublime. Il cristallise alors en prismes droits à base rhombe. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'iodure de potassium et dans le bichlorure de mercure, avec lesquels il forme les composés $2HgI, KI$ — $HgI, 2HgCl$.

On prépare le biiodure de mercure en versant de l'iodure de potassium dans une dissolution de sublimé corrosif. Les iodures de mercure sont employés en médecine.

Azoture de mercure.

L'azoture de mercure est une poudre brune, qui détone avec violence par le choc et sous l'influence de la chaleur. L'acide sulfurique concentré peut également le faire détoner; le même acide étendu ainsi que les acides azotique et chlorhydrique le décomposent seulement en donnant naissance à des sels ammoniacaux et à des sels de mercure.

On obtient cet azoture en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur du bioxyde de mercure, obtenu par précipitation, d'abord à la température ordinaire, puis à la température de 130° environ. Comme l'azoture ainsi préparé renferme toujours un peu de bioxyde non décomposé, on le traite par l'acide azotique étendu qui dissout ce dernier, sans altérer l'azoture; il suffit alors de laver le produit, puis de le dessécher.

Cyanure de mercure. $HgCy$ ou HgC^2Az .

Équiv. = 126.

Le cyanure de mercure est un corps blanc, très-pesant, inodore; il cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation; une température peu élevée le décompose en mer-

cure et en cyanogène : c'est ainsi qu'on obtient le cyanogène dans les laboratoires. Le cyanure de mercure est peu soluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante; sa dissolution est neutre.

Il a la saveur des sels de mercure, et doit être considéré comme un poison très-violent.

Le mercure a une telle affinité pour le cyanogène, que l'oxyde de mercure décompose tous les cyanures, même celui de potassium; il se forme du cyanure de mercure et de la potasse.

La potasse bouillante présente la propriété curieuse de dissoudre le cyanure de mercure, sans le décomposer.

Les acides qui décomposent le cyanure de mercure sont les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique; l'acide azotique le dissout sans l'altérer; l'acide sulfurique le transforme en une masse blanche et transparente, semblable à la colle d'amidon, de l'acide cyanhydrique se dégage et il se forme du sulfate de mercure.

Une dissolution bouillante de cyanure de mercure peut dissoudre de l'oxyde de mercure et former des combinaisons cristallisables de cyanure et d'oxyde, qui ont pour formules : $HgCy, HgO$ — $HgCy, 3HgO$.

Le cyanure de mercure forme des combinaisons facilement cristallisables avec plusieurs chlorures, bromures et iodures.

Préparation. — Si l'on met de l'acide cyanhydrique en contact avec de l'oxyde de mercure, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et forment de l'eau et du cyanure de mercure.

On prépare ordinairement le cyanure de mercure en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine, avec 1 partie de deutoxyde de mercure et 8 parties d'eau; on filtre la liqueur lorsqu'elle a pris une teinte brune et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise : dans cette opération, le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de mercure et cède son cyanogène au mercure. Comme la liqueur filtrée contient souvent du fer, on la fait digérer avec de l'oxyde de mercure qui précipite l'oxyde de fer. On filtre de nouveau la liqueur; et on la concentre jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Le cyanure de mercure peut encore être obtenu en faisant bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium avec 15 parties d'eau et 3 parties de sulfate de deutoxyde de mercure; il se forme du sulfate de potasse, du cyanure de fer, et du cyanure de mercure qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Sulfures de mercure.

Le soufre forme, avec le mercure, des composés qui correspondent aux oxydes et qui ont pour formules : Hg^2S et HgS .

Protosulfure. Hg_2S .

Équiv. = 216.

Le protosulfure de mercure, de même que le protoxyde de mercure, est très-peu stable; il se décompose avec une grande facilité en mercure métallique et en bisulfure; lorsqu'on l'examine à la loupe, on y reconnaît alors des globules de mercure. Cette décomposition se produit à la température de l'ébullition.

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau. On le prépare en précipitant l'acétate de protoxyde de mercure par l'acide sulfhydrique; on doit le laver à l'eau froide et le dessécher à la température ordinaire, au-dessus de l'acide sulfurique.

Bisulfure. HgS .

Équiv. = 116.

Ce sulfure est appelé ordinairement *cinabre* quand il est en masses cristallines, et *vermillon* quand il est divisé.

Le deutosulfure de mercure existe sous deux états isomériques différents: il peut être rouge ou noir; dans les deux cas, il présente exactement la même composition.

Le cinabre est d'un rouge violacé quand il est en masse, et d'un rouge clair très-vif quand il est réduit en poudre impalpable. Sa densité est 8,1. La densité de sa vapeur est 5,4.

Il est insoluble dans l'eau; il se volatilise sans entrer en fusion à une température peu élevée.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se grille très-facilement, s'enflamme, dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure. Il est réduit par l'hydrogène et le charbon; il cède son soufre à un grand nombre de métaux, tels que le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain, le zinc, etc. Aussi l'emploie-t-on souvent dans les laboratoires comme agent de sulfuration.

Les acides l'attaquent difficilement: son meilleur dissolvant est l'eau régale.

Il est réduit par les alcalis et les carbonates alcalins, et dégage des vapeurs de mercure.

Plusieurs oxydes le décomposent sous l'influence de la chaleur, brûlent son soufre et régénèrent du mercure.

Préparation. — Le sulfure noir de mercure s'obtient en faisant arriver un courant d'air d'acide sulfhydrique en excès dans un sel de mercure au maximum.

Pour préparer le *cinabre*, on emploie le procédé suivant:

On commence par produire un corps noir qui porte le nom d'*éthiops minéral*, en chauffant à une température modérée 150

parties de soufre avec 950 parties de mercure; il est important de chauffer avec précaution, sinon le soufre et le mercure se combinerait vivement avec une sorte d'explosion.

Il suffit de soumettre ensuite l'éthiops minéral à la sublimation pour le transformer en cinabre.

Le cinabre sublimé, broyé avec de l'eau, et réduit en poudre très-fine, donne le *vermillon*.

Le vermillon qui vient de la Chine est remarquable par sa belle teinte. Ce corps ne paraît pas avoir été produit par la pulvérisation du cinabre, mais bien par voie humide, en faisant agir le soufre sur le mercure en présence d'une dissolution alcaline.

Pour préparer le vermillon par voie humide, on peut prendre 300 parties de mercure et 114 de soufre, les triturer d'abord à froid pendant deux ou trois heures, et ajouter ensuite à la masse 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. Le mélange doit être maintenu à une température de 50° environ. Au bout de quelques heures, le précipité, qui était noir, prend une belle couleur rouge. Aussitôt qu'il a pris la teinte convenable, on le lave à grande eau (M. Brunner).

La théorie de cette opération n'est pas encore bien connue; on suppose qu'il se forme d'abord un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de mercure avec le sulfure de potassium, qui se décompose ensuite au contact de l'air en hyposulfite alcalin et en sulfure de mercure très-divisé.

On peut aussi admettre que le soufre forme avec la potasse un hyposulfite et un polysulfure qui, sous l'influence de la chaleur, cède au mercure une partie de son soufre pour produire directement le vermillon.

Lorsque le vermillon obtenu par la voie humide a été chauffé pendant trop longtemps avec de la potasse et du soufre, il perd sa belle couleur rouge et devient brun; mais alors il suffit de le faire bouillir dans l'eau pour le convertir de nouveau en un très-beau vermillon.

Le vermillon est souvent mêlé par fraude à du minium, du colcothar, de la brique pilée ou du sulfure d'arsenic. On constate la présence des trois premiers corps en chauffant le mélange au rouge; le sulfure de mercure seul se volatilise. Quant au sulfure d'arsenic, on le reconnaît à l'odeur alliécée qu'il répand lorsqu'on le chauffe sur des charbons.

État naturel. — Le sulfure de mercure se rencontre dans la nature; c'est de ce minéral qu'on extrait le mercure.

Le sulfure de mercure naturel est tantôt d'un brun très-foncé, presque noir, tantôt d'un beau rouge. Il cristallise ordinairement en prismes hexagonaux. On le trouve aussi en masses amorphes. Il peut être transparent, translucide ou opaque.

Usages. — Le bisulfure de mercure est employé en peinture; il sert aussi à colorer la cire à cacheter.

Azotate de protoxyde de mercure. $AzO^3, Hg^2O + 2HO$.

Ce sel s'obtient en faisant agir à froid sur le mercure de l'acide azotique étendu; il se dépose en beaux cristaux prismatiques incolores.

Ces cristaux sont solubles dans l'acide azotique faible, mais peu solubles dans l'eau. Ils sont même décomposés lentement par l'eau; il se forme un sel basiquejaune qui a pour formule $AzO^3, 2Hg^2O + HO$ (*turbith nitreux*).

Azotates de deutoxyde de mercure.

L'acide azotique peut se combiner avec le deutoxyde de mercure en plusieurs proportions.

Lorsqu'on fait agir sur du mercure un excès d'acide azotique à la température de l'ébullition, le métal se dissout et, par l'évaporation de la liqueur il se dépose des cristaux qui ont pour composition $AzO^3, 2HgO, + 2HO$. C'est un azotate bibasique. L'eau-mère, refroidie à -15° , abandonne des lamelles rhomboïdales d'azotate neutre, dont la formule est $AzO^3, HgO + 8HO$. Ce sel neutre, lorsqu'on le dissout dans l'eau et qu'on laisse la solution s'évaporer, dépose des aiguilles d'azotate basique dont la composition est la suivante: $AzO^3, 2HgO + 3HO$.

L'azotate basique précédemment obtenu ($AzO^3, 2HgO + 2HO$) est également décomposé par l'eau; de l'acide azotique se sépare et l'on obtient des azotates plus basiques. Si c'est de l'eau froide que l'on emploie, on isole un azotate tribasique $AzO^3, 3HgO + HO$; si c'est de l'eau bouillante, il se sépare une poudre rouge-brique qui est un azotate sexbasique $AzO^3, 6HgO$.

Sulfates de mercure.

L'acide sulfurique concentré attaque le mercure sous l'influence de la chaleur, dégage de l'acide sulfureux et forme, suivant la proportion du métal, un sel de protoxyde ou un sel de deutoxyde.

Sulfate de protoxyde de mercure. SO^3, Hg^2O .

Équiv. = 248.

On prépare ce sel en chauffant le mercure en grand excès avec l'acide sulfurique; comme ce sel est très-peu soluble, on peut encore l'obtenir en versant de l'acide sulfurique dans de l'azotate de protoxyde de mercure.

Ce sel exige, pour se dissoudre, 500 parties d'eau froide et 300 parties d'eau bouillante. Il cristallise en prismes blancs volumineux.

Il est employé pour la préparation du calomel; on l'utilise également dans les piles Marié-Davy.

Sulfate de deutoxyde de mercure. SO^3, HgO .

Équiv. = 148.

Ce sel se prépare en faisant bouillir 5 parties d'acide sulfurique avec 4 parties de mercure, et en évaporant la liqueur jusqu'à ce que la plus grande partie de l'excès d'acide soit dégagée.

Le sulfate de deutoxyde de mercure est très-soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité; il est décomposé par un grand excès d'eau froide, et donne naissance à un sel jaune tribasique insoluble qui a pour formule $SO^3, 3HgO$, et que l'on nommait autrefois *turbith minéral*. La liqueur contient un sel très-acide qu'on peut faire cristalliser en l'évaporant.

Le sulfate neutre de bioxyde de mercure, SO^3, HgO , traité par un excès d'ammoniaque caustique, produit une poudre blanche, légère (*turbith ammoniacal*), qui est formée de 1 équivalent d'amidure de mercure et de 1 équivalent de sulfate tribasique de mercure $SO^3, 3HgO, HgAzH^2$: ce corps est le sulfate de la base ammonio-mercureurique.

Fulminate de mercure (poudre d'Howard).

Ce sel est le produit principal de l'action de l'alcool sur l'azotate acide de mercure.

Pour préparer le fulminate de mercure, on fait dissoudre 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique à 38 ou 40° Baumé, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution 11 parties d'alcool à 85 ou 88° centésimaux. On entretient le mélange à l'ébullition, dont on modère la vivacité, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'alcool mis en réserve. Quand la dissolution commence à se troubler et à dégager d'abondantes vapeurs blanches, on cesse de chauffer et l'on abandonne la liqueur à elle-même.

On obtient par le refroidissement de petits cristaux d'un blanc jaunâtre, solubles dans 130 parties d'eau bouillante. Ces cristaux sont ordinairement employés dans cet état pour faire des amorces fulminantes; mais on peut obtenir le fulminate de mercure en belles aiguilles incolores en dissolvant le produit dans l'eau bouillante et abandonnant de nouveau la dissolution à elle-même. Un kilogramme de mercure produit en fabrique 1000 à 1200 grammes de fulminate.

Pendant la réaction de l'azotate acide de mercure sur l'alcool, il se forme de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, des éthers acétique, formique, azoteux, de l'aldéhyde, des acides formique, acétique, oxalique, etc.

L'opération se fait dans des cornues de verre, et les produits volatils qui contiennent une grande quantité d'alcool échappé à la réaction sont condensés avec soin. On peut les décomposer par de l'hydrate de chaux qui régénère de l'alcool qu'on fait rentrer dans la fabrication du fulminate de mercure; on peut aussi remplacer directement par ces produits une partie de l'alcool qui sert à décomposer la dissolution acide d'azotate de mercure.

Il est important d'observer les proportions données, car, avec un excès d'azotate de mercure, on n'obtient qu'un précipité caséux d'oxalate de mercure.

Le fulminate de mercure est inodore, d'une saveur styptique et métallique; il est sans action sur les réactifs colorés. Frotté légèrement contre un corps dur, il détone avec violence; aussi ne doit-on le toucher qu'avec des cartes ou des baguettes de bois. Humecté avec 5 parties d'eau, il détone encore par le choc du fer contre le fer, mais la partie frappée détone seule et sans flamme.

Le fulminate de mercure est une des poudres les plus brisantes que l'on connaisse. Les armes les plus solides ne pourraient résister à son action; elles seraient toutes brisées ou mises hors de service au bout de peu de temps.

Si l'on place l'une contre l'autre sur du papier, ou même l'une sur l'autre, une trainée de fulminate de mercure et une trainée de poudre à tirer, et qu'on mette le feu au fulminate, la poudre à tirer sera dispersée et on la retrouvera presque en entier. Si l'on met, au contraire, le feu à la poudre à tirer, dès que l'inflammation sera parvenue au fulminate, ce corps dispersera instantanément le reste de la poudre avant que l'inflammation ait pu l'atteindre. Ces observations démontrent que la combustion du fulminate de mercure est plus rapide que celle de la poudre. Un mélange intime de fulminate et de pulvérin brûle, au contraire, en totalité (Gay-Lussac, Aubert et Pélissier).

Le fulminate de mercure est employé en grande quantité pour la fabrication des amorces ou capsules fulminantes.

Pour faire ces capsules, on commence par laver avec soin le fulminate, et on le broie lorsqu'il est encore mêlé avec un excès d'eau; on le passe à travers un tamis pour le séparer des corps étrangers qu'il pourrait contenir accidentellement. On le laisse ensuite égoutter, et, quand il ne contient plus que 20 pour 100 d'eau environ, on le mêle avec les $\frac{2}{5}$ de son poids de nitre ou de pulvérin, en broyant ce mélange sur une table de marbre avec une molette de bois de gaïac.

L'addition du salpêtre présente plusieurs avantages incontestables. Elle augmente la flamme de l'amorce et empêche la combustion d'être instantanée: elle atténue la violence de l'explosion du fulminate, qui briserait rapidement les chemi-

nées des fusils; en outre, la présence du nitre ou du pulvérin diminue le danger du grenage ou du séchage de la poudre fulminante.

On introduit le mélange fulminant dans les capsules de cuivre, au moyen de dispositions ingénieuses qui permettent de charger à la fois un nombre considérable de capsules.

Les capsules sont ensuite recouvertes d'une mince couche de vernis qui les préserve de l'humidité.

Les capsules au fulminant de mercure, généralement employées aujourd'hui, doivent être préférées, surtout pour la conservation des armes, à celles qui sont faites avec un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de charbon. Ces dernières crassent beaucoup les armes et corrodent le fer.

On a considéré pendant longtemps l'acide fulminique comme un isomère de l'acide cyanique et, par suite, les fulminates comme des isomères des cyanates. Il résulte des recherches de M. Chichkoff que la constitution de cet acide est beaucoup plus complexe et que l'acide hypoazotique entre dans la composition de sa molécule, ce qui rend compte dès lors de ses propriétés explosives.

Métallurgie du mercure.

Le mercure se rencontre quelquefois à l'état natif, disséminé en petits globules dans des couches de bitume, mais son principal minéral est le mercure sulfuré (*cinabre*). On le trouve surtout dans les grès, les schistes argilo-bitumineux, les calcaires compactes superposés au terrain houiller appartenant principalement au terrain jurassique.

La métallurgie du mercure est très-simple: elle consiste à soumettre le sulfure de mercure à un grillage, qui transforme le soufre en acide sulfureux et qui isole le mercure:



À Idria et à Almaden, on applique cette méthode; la seule différence que présentent les deux exploitations consiste dans la forme des appareils où le métal se condense.

La figure 59 représente l'appareil que l'on emploie à Almaden pour l'extraction du mercure. Le minéral est placé en AB et soumis au grillage qui transforme le sulfure de mercure en acide sulfureux et en mercure: les vapeurs du mercure se condensent dans une série d'allonges de terre *abc* appelées *aludels*, emboîtées les unes dans les autres. Le mercure condensé dans les aludels se réunit dans une rigole, d'où il coule dans un réservoir. Quant aux vapeurs non condensées, elles passent dans une chambre C, où