HF uf 167 (1^6) 4°

ESSAI

SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE QUELQUES SELS AMMONIACAUX

ET DE L'OXI-MURIATE DE MERCURE (SUBLIMÉ CORROSIF),

Pour servir à l'histoire de l'empoisonnement par ce sel métallique,

PRÉCÉDÉ

D'OBSERVATIONS SUR UN NOUVEAU SEL AMMONIACAL :

FACULTÉ des SCIENCES BIBLIOTHEQUE PARIS

THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE,

LE 4 JANVIER 1815.

PAR L. A. PLANCHE,

Pharmacien, Membre de la Société de Médecine, de la Société médicale d'émulation et de celle des Pharmaciens de Paris, etc.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE

Quem non pigebit laborem ulterius repetere, eum repetitionis suæ non pœnitebit.

STAHL, *Fundamenta chymiæ.*
De Aqua sicca seu Mercurio.

PARIS.

1815.

DONS N° 1347

A M. VAUQUELIN,

MEMBRE DE L'INSTITUT DE FRANCE,

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR;

PROFESSEUR

DE CHIMIE AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE
ET A LA FACULTÉ DE MÉDECINE,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
DE PARIS, ETC., ETC.

L. A. PLANCHE.

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM.	LACROIX, Doyen.	Professeurs.
	THENARD.	
	BIOT.	
	HAUY.	
	DESFONTAINES.	
	POISSON.	
	GAY-LUSSAC.	
	FRANCOEUR.	
	GEOFFROY SAINT-HILAIRE.	
	DINET.	Professeurs Adjoints.
	BRONGNIART.	
	MIRBEL.	
	HACHETTE.	
	DE BLAINVILLE.	

ESSAI

SUR L'ACTION RÉCIPROQUE

DE QUELQUES SELS AMMONIACAUX

ET

DE L'OXI-MURIATE DE MERCURE, ETC.

Il est fort peu de substances qui aient autant exercé le génie et l'activité des médecins et des chimistes, que le sublimé corrosif.

On ne sait pas précisément encore quand ce sel fut découvert, mais on est fondé à croire que *Rhasès*, célèbre médecin arabe, qui vivait au commencement du dixième siècle, en connaissait la préparation (1).

Il paraîtrait aussi, par un manuscrit chinois sur la médecine, traduit autrefois par M. *Vandermonde*, et conservé dans la bibliothéque de l'illustre *Bernard de Jussieu*, que le sublimé corrosif aurait été connu et préparé depuis long-temps à la Chine.

Mais c'est dans les ouvrages de *Retzius* (2), de *Stahl*, de *Fre-*

(1) *Erhmann*, *Dissertatio medica de Hydrarg. préparat.*, *etc.* Strasbourg 1761, et *Le Bègue-de-Presle*, Mémoire pour servir à l'histoire du sublimé corrosif; Paris, même année.

(2) *Act. Hafn.*, tom. 1er. pag. 113.

deric Hoffmann, de *Boerhaave,* de *Baumé*, et sur-tout dans l'excellente dissertation de *Bergman* (1), qu'on peut se former une idée des innombrables travaux entrepris sur ce sel, et des procédés si variés que les chimistes ont indiqués pour l'obtenir. C'est en parcourant cette longue série de recherches, purement spéculatives, c'est en les comparant avec les découvertes que les *Berthollet*, les *Fourcroy*, les *Chenevix*, les *Thenard* et plusieurs autres chimistes ont ajouté depuis vingt ans à l'histoire de l'oxi-muriate de mercure, qu'on peut juger de la supériorité de la doctrine moderne sur celle des anciennes écoles.

Parmi beaucoup de faits que je pourrais citer à l'appui de cette assertion, je choisirai de préférence ceux qui ont un rapport immédiat et comme nécessaire avec l'objet de cette thèse. Tels sont ceux relatifs aux composés que forment l'ammoniaque et le muriate d'ammoniaque avec le sublimé corrosif.

On savait depuis long-temps, que l'alcali volatil produisait dans la dissolution de ce sel, un précipité blanc, dont la nature resta méconnue jusques vers la fin du dernier siècle. Il était réservé à M. de *Fourcroy* de prouver, dans le savant Mémoire qu'il lut à l'Académie des sciences en 1792 (2), que ce précipité était un véritable sel triple, composé d'acide muriatique, d'oxide de mercure et d'ammoniaque, dans des proportions que l'auteur a déterminées.

Il fit voir que le *précipité blanc*, nommé aussi mercure cosmétique, qu'on préparait autrefois avec le *sel alembroth et le sel de tartre*, ne différait en rien du premier (3).

La composition de ces deux précipités une fois connue, et leur identité bien constatée, l'auteur nomma le nouveau sel triple *muriate ammoniaco-mercuriel*, sel composé des mêmes principes, mais diffé-

---

(1) *De connubio hydrargyri cum acido salis.* Opuscul. Phys. et chim., vol. IV.

(2) Annales de chimie, tom. XIV, pag. 34.

(3) Système des connaissances chimiques, tom. V, pag. 343.

rent du précédent par sa saveur, sa plus grande solubilité dans l'eau, sa cristallisabilité, et en ce qu'il contient aussi plus d'acide muriatique, plus d'ammoniaque, et moins d'oxide de mercure.

On voit par ce simple énoncé des expériences de M. de *Fourcroy* relatives au sublimé corrosif, que cet illustre chimiste s'est particulièrement attaché à observer les effets de l'ammoniaque sur l'oxi-muriate de mercure, et à mieux préciser qu'on ne l'avait fait avant lui, l'état du sel *alembroth* ou la combinaison du muriate d'ammoniaque avec l'oxi-muriate mercuriel.

Il résulte de ce qui précède, qu'entre tous les sels ammoniacaux connus, le seul muriate d'ammoniaque est celui dont l'action sur l'oxi-muriate de mercure ait encore été étudiée.

Cependant, pour peu que l'on réfléchisse aux seuls changemens que produisent et l'alcali volatil et le muriate ammoniacal sur le sublimé corrosif, on est disposé à croire que dans une foule de circonstances où ce dernier sel est introduit dans l'estomac, soit comme remède, soit comme poison, ses effets peuvent être modifiés et ses caractères masqués de manière à tromper, dans le premier cas, l'attente du médecin; dans l'autre, à augmenter l'incertitude du chimiste ou du médecin légiste chargé de constater le délit. Et pour ne parler ici que des sels ammoniacaux dont il est plus particulièrement question dans cette dissertation, ne sait-on pas par l'analyse chimique du suc gastrique, par exemple, qu'il existe dans cette humeur, du phosphate d'ammoniaque et quelquefois de l'acide phosphorique libre (1); que

---

(1) *Saggio di un analisi chimica de Sugghi gastrici*, di L. V., Brugnatelli; Pavia 1784.

Voyez aussi les expériences de MM. *Macquart* et *Vauquelin*; Mémoires de la société de médecine de Paris 1786, pag. 355.

Les expériences faites il y a deux ans par M. *de Montègre*, confirment l'acidité du suc gastrique. Ce médecin n'a pas précisément déterminé de quelle nature est cet acide, mais les propriétés qu'il lui a reconnues, semblent plutôt appartenir à un acide fort, tel que le phosphorique, qu'au vinaigre auquel il paraissait d'abord disposé

certaines substances alimentaires végétales ou animales; contiennent, les unes, de l'acétate d'ammoniaque; les autres, de l'ammoniaque tout développée (1); que cet alcali en se combinant, soit avec l'acide phosphorique, soit avec l'acide acétique qui se forme si souvent dans l'appareil digestif (2) ou existant dans les alimens, soit avec l'acide oxalique, qu'on y a aussi rencontré quelquefois, peut donner naissance à autant de sels ammoniacaux, augmenter la masse de ceux qui y existaient déjà, et concourir ainsi plus ou moins à changer l'état de composition du sel mercuriel.

Un travail basé sur les considérations générales que je viens de développer, serait assurément fort utile; mais pour l'exécuter d'une manière convenable, il est indispensable de réunir aux connaissances d'un chimiste consommé, les lumières d'un bon physiologiste (3). Il faudrait aussi que ces expériences fussent faites de préférence sur ceux des animaux vivans dont les organes digestifs ont le plus de rapport avec ceux de l'homme; enfin connaître *à priori* quelle est l'action directe des sels ammoniacaux sur le sublimé corrosif.

Cette dernière condition est celle à laquelle j'ai désiré principalement satisfaire par les expériences que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui à la Faculté. Je laisse à une main plus habile et plus exercée, le soin d'en faire des applications spéciales.

à le rapporter. Au surplus, quand l'acide phosphorique n'existerait pas dans le suc gastrique, on le retrouve dans un aliment très-commun, l'ognon, (*allium cæpa*) ainsi que l'a prouvé M. *Vauquelin*, Annales de chimie, tom. LXV, pag. 161; il existe très-probablement dans plusieurs autres alimens qui n'ont point encore été analysés avec soin.

(1) Expériences de M. *Vauquelin* sur le foie de raie; Annales de chimie, tom. X, pag. 196.

(2) Notice sur la formation de l'acide acéteux dans les mauvaises digestions, par M. *Perpérès;* Annales de chimie, tom. XL, pag. 280.

(3) Ce que nous connaissons de l'excellent traité de toxicologie de M. *Orfila*, est une nouvelle preuve des avantages de cette réunion.

J'ai fait précéder ces expériences d'un chapitre particulier sur un nouvel état du phosphate d'ammoniaque.

Les recherches que renferme ce premier chapitre, bien qu'étrangères en apparence au sujet principal de la présente dissertation, s'y rattachent néanmoins sous ce rapport qu'elles appartiennent à l'histoire d'un sel qui en fait essentiellement partie.

Les altérations que le sublimé corrosif éprouve de la part du phosphate, de l'acétate, de l'oxalate d'ammoniaque, et réciproquement, font l'objet des trois chapitres suivans.

CHAPITRE PREMIER.

Sur un nouvel état de phosphate d'ammoniaque.

On distingue dans l'état actuel de nos connaissances, deux degrés de saturation de l'acide phosphorique pour l'ammoniaque, le *phosphate neutre* découvert par *Marggraf*, examiné successivement par *Schlosser*, de *Chaulnes*, *Rouelle* le cadet, *Lavoisier*, et en dernier lieu par M. *Vauquelin* qui a décrit avec beaucoup de soin ses propriétés. Le *phosphate acide*, dont l'existence probable, annoncée d'abord par M. *Thenard* (1), a été admise depuis par M. *Thomson* (2).

On a coutume de préparer le premier sel en ajoutant de l'ammoniaque liquide en excès dans une dissolution de phosphate acide de chaux. On filtre la liqueur, on la chauffe, et lorsqu'elle est évaporée convenablement pour cristalliser, on y ajoute si elle est acide, un peu d'alcali volatil, pour remplacer celui que le calorique a dissipé.

Ce procédé est très-économique, aussi est-il généralement adopté. Cependant ayant reconnu par quelques essais particuliers que le phos-

(1) Annales de chimie, tom. XXXIX, pag. 277.

(2) Système de chimie, tom. IV, pag. 88.

phate d'ammoniaque ainsi préparé contenait toujours une certaine quantité de matière animale qu'il est fort difficile d'en séparer ; j'ai préféré faire directement celui que je destinais à mes recherches sur le sublimé corrosif, avec l'acide phosphorique pur et l'alcali volatil. Ce moyen, indiqué par *Fourcroy*, est plus dispendieux, mais le produit est infiniment plus pur.

Les chimistes, ainsi que nous l'avons dit, ne reconnaissent que ces deux états du phosphate d'ammoniaque ; j'en ai découvert un troisième dans lequel l'acide phosphorique est combiné avec un excès de base. C'est de ce nouveau sel ou du sous-phosphate d'ammoniaque qu'il va être question.

Du sous-phosphate d'ammoniaque.

Mon premier soin, après avoir obtenu le phosphate d'ammoniaque en prismes tetraèdres, a été de m'assurer qu'il était parfaitement neutre, et surtout qu'il n'altérait pas la couleur du sirop de violettes.

J'attachais à ce dernier résultat une certaine importance, parce que j'avais lu dans le *Système des connaissances chimiques* (1) que le phosphate ammoniacal verdissait presque toujours ce syrop ; j'en ai conclu que l'énoncé de *Fourcroy* n'indiquait pas une propriété constante, mais seulement une propriété accidentelle, dépendant d'un état particulier de phosphate d'ammoniaque.

On pouvait attribuer la coloration en vert à la présence d'un peu d'ammoniaque adhérente aux cristaux, et cela n'était pas absolument invraisemblable, puisqu'on est souvent obligé d'ajouter de cet alcali au moment de faire cristalliser le sel ; mais rien ne s'opposait non plus à ce que le phosphate d'ammoniaque pût admettre un excès de base, et j'adoptai plus volontiers cette dernière idée. La difficulté consistait à déterminer le point juste de saturation pour former le sous-

(1) Tom. III, pag. 259.

phosphate d'ammoniaque, ce qui me paraissait devoir exiger beaucoup de tâtonnemens avec l'ammoniaque liquide; j'ai substitué à cet alcali pur, du sous-carbonate d'ammoniaque, et j'ai eu lieu d'être satisfait de le lui avoir préféré.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

J'ai pris une partie d'acide phosphorique pur, dont la pesanteur était de 1800; j'ai étendu celui-ci de 4 parties d'eau; j'ai ajouté par portions du sous-carbonate d'ammoniaque divisé par petits fragmens, jusqu'à ce que le dernier, du piods d'environ un quart de grain, se fût dissous sans produire d'effervescence. Il a fallu en y comprenant ce quart de grain, une partie et demie de sous-carbonate d'ammoniaque pour saturer complètement l'acide phosphorique.

La dissolution n'avait point d'odeur ammoniacale; sa saveur était salée sans être décidément alcaline, et pourtant elle faisait passer au vert la couleur du sirop de violettes.

En prenant pour base les données établies par *Wenzel* (1) sur la composition du phosphate d'ammoniaque et la moyenne des proportions du sous-carbonate d'ammoniaque par M. *Davy* (2), il me fut déjà facile de juger que le nouveau sel contenait plus d'ammoniaque que le phosphate neutre. J'avais négligé dans le cours de l'expérience de préciser l'époque où se forme celui-ci, et j'étais curieux de savoir comment il se comporterait avec le carbonate d'ammoniaque; en conséquence :

IIe. EXPÉRIENCE.

Dans une dissolution préparée avec une partie de phosphate d'ammoniaque neutre et six parties d'eau distillée, j'ai ajouté du sous-carbonate d'ammoniaque concret. Ce sel s'est dissous en déga-

---

(1) *Klaproth*, Dictionnaire de Chimie, tom. III, pag. 319.

(2) *Thomson*, système de Chimie, tom. IV, pag. 124.

geant un grand nombre de bulles qui, reçues dans un flacon contenant de l'eau de chaux, y ont formé un dépôt de carbonate calcaire. L'effervescence ayant cessé, j'ai constaté que cent parties de phosphate d'ammoniaque avaient absorbé, pour arriver à l'état de sous-phosphate, environ quarante parties de sous-carbonate d'ammoniaque. Cette expérience présente un fait intéressant, le déplacement de l'acide carbonique par un sel neutre, fait qui n'a peut-être pas d'analogue dans la science, et qui suppose une très-grande affinité de l'acide phosphorique pour un excès de base, puisque la puissance du phosphate d'ammoniaque égale dans ce cas l'action des acides.

IIIe. EXPÉRIENCE.

Après m'être assuré de la possibilité de former du sous-phosphate d'ammoniaque, j'ai voulu l'obtenir cristallisé. J'avais à éviter ici l'action de la chaleur, qui aurait pu décomposer le sel; je crus devoir profiter du peu de solubilité des phosphates dans l'esprit de vin, afin de soustraire par ce moyen, à la dissolution, une quantité d'eau suffisante pour déterminer le rapprochement des molécules salines.

Une partie de cette dissolution fut mêlée avec deux parties d'alcohol à 43°. Dans l'espace de quelques heures, le sel se déposa sur les parois du flacon, mais sous la forme de cristaux très-irréguliers.

IVe. EXPÉRIENCE.

Dans un flacon à large ouverture et bouché à l'éméril, j'ai fait un mélange de parties égales en volume d'alcohol à 43°, d'éther sulfurique et de la dissolution saline. J'ai obtenu, au bout de quatre jours, plusieurs cristaux isolés et d'une forme déterminable.

Des propriétés du sous-phosphate d'ammoniaque.

1°. Le sous-phosphate d'ammoniaque cristallise en octaèdres réguliers; je l'ai obtenu aussi en prismes triangulaires dont les trois angles étaient tronqués.

II. Ce sel n'a point d'odeur.

III. Il a une saveur salée, d'abord franche comme celle du muriate de soude, puis piquante comme celle du muriate d'ammoniaque ; on n'y reconnaît plus la saveur fraîche du phosphate neutre.

IV. L'eau pure à dix degrés en dissout les $\frac{10}{20}$ de son poids avec abaissement de température.

V. L'eau bouillante en dissout un peu plus que l'eau froide ; pendant la dissolution, il se dégage une légère odeur d'ammoniaque, le sel cristallise par le refroidissement (1).

VI. Le sous-phosphate d'ammoniaque renfermé encore humide dans un flacon bien bouché, se conserve transparent.

VII. A une température de 18 à 20°, et l'atmosphère étant sèche, les cristaux s'effleurissent, mais sans rien perdre de leur forme première.

VIII. L'ammoniaque s'en dégage à une chaleur médiocre.

Cent parties de ce sel, chauffées dans une capsule de platine à la flamme d'une lampe à courant d'air, ont perdu trente-deux parties, tandis que cent parties de phosphate neutre, exposées au même degré de chaleur pendant un temps égal, n'ont perdu que dix-sept parties ; l'acide phosporique qui reste dans les deux cas, retient encore de l'ammoniaque qu'on peut en dégager à l'aide de la potasse.

IX. La dissolution du sous-phosphate d'ammoniaque, même très-étendue d'eau, trouble instantanément celle du sublimé corrosif et y forme un précipité blanc extrêmement abondant de *muriate mercurio-ammoniacal.*

X. Je ne puis passer sous silence un phénomène assez remarquable, que j'ai observé avec le sous-phosphate d'ammoniaque.

Ayant arro[illegible] d'acide sulfurique un mélange de parties égales de ce sel et de muriate sur-oxigéné de potasse, il en résulta une décrépitation

---

(1) L'octaèdre paraît être la figure la plus constante du sous-phosphate d'ammoniaque. Je pense que, pour avoir des cristaux parfaits, il faut procéder comme dans l'expérience cinquième.

assez forte ; une partie de la matière fut lancée avec violence hors du vase où se faisait l'expérience. Il se dégagea d'abord beaucoup de vapeur nitreuse, puis du gaz muriatique oxigéné.

Il y a également formation de vapeur nitreuse, mais moins abondante avec le phosphate d'ammoniaque neutre, traité par le même procédé ; dans ce dernier cas, les substances mises en contact réagissent tranquillement et sans décrépitation.

L'existence du sous-phosphate d'ammoniaque et ses différences d'avec le phosphate neutre, me paraissent suffisamment établies par tout ce qui précède; je vais faire connaître dans le chapitre suivant comment se comporte le sublimé-corrosif avec ce dernier sel, *et vice versâ*.

CHAPITRE II.

De l'action réciproque de l'oxi-muriate de mercure et du phosphate d'ammoniaque (1).

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

J'ai mêlé, dans une capsule de verre, des dissolutions faites à froid dans l'eau pure et bien saturées d'oxi-muriate de mercure et de phosphate d'ammoniaque neutre, dans la proportion de cinq grammes de chaque sel. Ce mélange ne s'est pas troublé, mais au bout de

(1) L'oxi-muriate de mercure qui a servi aux expériences décrites dans ce chapitre et les deux suivans, a été préparé avec l'oxide rouge (précipité rouge) et l'acide muriatique pur. J'ai recueilli dans cette opération, une poudre noire analogue, par sa composition, à la poudre mercurielle violette dont parlent MM. *Brancamp* et *Se-*

quelques minutes on voyait flotter, à sa surface, de petits corps blancs opaques qui annonçaient un commencement de réaction des deux sels. Le nombre de ces espèces de cristaux augmenta dans l'espace de quelques heures, au point de former une sorte de réseau circulaire, dont chaque partie, vue à la loupe, présentait un corps hémisphérique.

J'ai séparé soigneusement cette matière, et, après l'avoir lavée et séchée, je l'ai soumise aux essais suivans :

I. Triturée avec la potasse liquide concentrée, elle est devenue jaune de soufre et a dégagé de l'ammoniaque.

II. Elle s'est dissoute à chaud dans l'acide nitrique, et la dissolution précipitait en blanc par les alcalis caustiques.

III. Cette matière, chauffée en vaisseaux clos, a dégagé du gaz azote, de l'ammoniaque; il s'est sublimé, dans la partie supérieure de l'appareil, une poussière blanche que les dissolutions de chaux et de potasse ont changée en noir, en passant elles-mêmes à l'état de muriates.

Ces expériences prouvent d'abord que le sel métallique, insoluble dans l'eau, qui résulte de la réaction du phosphate d'ammoniaque et de l'oxi-muriate de mercure, est du *muriate mercurio-ammoniacal*, et que le muriate de mercure au *minimum*, obtenu par la sublimation, n'est qu'une conséquence de la décomposition du premier sel. La liqueur, au milieu de laquelle s'est formé le *muriate mercurio-*

---

quiera Oliva; Annales de chimie, tom. LIV, pag. 117. Je ferai connaitre plus amplement cette substance dans un travail particulier.

Les acides qui entrent dans la composition des sels ammoniacaux ont été employés dans leur plus grand état de pureté.

1°. L'acide phosphorique a été fait avec le phosphore et l'acide nitrique pur, dans une cornue de verre, évaporé et fondu dans un creuset de platine.

2°. L'acide acétique retiré de l'acétate de cuivre a été rectifié une seconde fois sur du muriate de chaux, purifié et desséché.

3°. L'acide oxalique a été dissous dans l'eau pure, et cristallisé deux fois.

ammoniacal, contenait du phosphate d'ammoniaque avec excès d'acide, de l'oxi-muriate de mercure non décomposé, et du *muriate ammoniaco-mercuriel.*

J'ai séparé la plus grande partie du sublimé corrosif cristallisé, en évaporant la liqueur à une température d'environ 40° centigrade ; j'ai traité ensuite l'eau mère avec des quantités fractionnées d'éther sulfurique.

La première dose d'éther s'est emparée d'une portion de sublimé corrosif pur ; la deuxième dose, de sublimé corrosif et de *muriate ammoniaco-mercuriel ;* la troisième dose a séparé ce qui restait de ce dernier sel.

Quand la liqueur saline fut épuisée par l'éther, elle était très-acide ; elle a dégagé beaucoup d'ammoniaque, par la chaleur, et a laissé pour résidu, une matière de consistance syrupeuse qui se prit en masse par le refroidissement, et présentait les propriétés de l'acide phosphorique.

IIe. EXPÉRIENCE.

De l'action de l'eau sur l'oxi-muriate de mercure et le phosphate d'ammoniaque réduits en poudre.

J'ai trituré, dans un mortier de porcelaine, parties égales d'oxi-muriate de mercure et de phosphate d'ammoniaque cristallisés, en y ajoutant, peu à peu, la quantité d'eau froide nécessaire pour leur solution respective. Il est resté une poudre blanche insoluble que j'ai reconnue pour du *muriate mercurio-ammoniacal.*

J'ai obtenu plus de ce sel triple dans cette expérience que dans la première, bien que j'eusse employé les mêmes proportions des deux autres sels. Cette augmentation tient probablement à la différence de leur solubilité ; le tiers du sublimé corrosif est à peine dissous, que le phosphate d'ammoniaque l'est déjà tout entier.

Le premier se trouve donc environné d'une masse triple de phosphate d'ammoniaque, qui doit réagir sur lui avec une toute autre énergie que dans le premier cas.

Cela est si vrai, que si l'on triture une partie de sublimé corrosif en poudre avec trois parties de phosphate d'ammoniaque dissous dans le moins d'eau possible, on obtient à peu près la même quantité de *muriate mercurio-ammoniacal* que ci-dessus.

IIIe. EXPÉRIENCE.

Action du calorique sur l'oxi-muriate de mercure et le phosphate d'ammoniaque à l'état de solution saturée.

J'ai mis en distillation, dans une petite cornue de verre tubulée, à laquelle était adapté un récipient, un mélange fait dans les mêmes proportions que celui de l'expérience première. Vers le tiers de l'opération, qui jusques-là n'avait rien offert de remarquable, il s'est dégagé de l'acide muriatique, puis de l'ammoniaque; peu après, la liqueur de la cornue s'est troublée, le col de ce vaisseau dans sa partie supérieure, s'est tapissé d'une poussière blanche nuancée de blanc-jaunâtre; le feu fut augmenté par degrés jusqu'à faire rougir le fond de la cornue et entretenu en cet état pendant plus d'une heure. Les vaisseaux étant refroidis, j'ai examiné leur contenu dans l'ordre suivant :

Ier. produit : *Liquide contenu dans le récipient.*

Il était composé d'ammoniaque, et de muriate d'ammoniaque en dissolution dans l'eau.

IIe. produit : *Matière sèche sublimée, partie sous forme pulvérulente et partie cristallisée, occupant toute la voûte de la cornue ainsi que son col.*

Cette matière était composée de muriate d'ammoniaque, de muriate ammoniaco-mercuriel et de beaucoup de muriate de mercure au *minimum*.

IIIe. produit : *Matière vitriforme restée au fond de la cornue.*

Cette matière était composée d'acide phosphorique retenant encore

de l'ammoniaque et d'un peu de silice que l'acide avait enlevée au verre.

IVe. EXPÉRIENCE.

Action des deux sels, très-étendus d'eau.

J'ai conservé pendant plus de deux ans dans un flacon bouché, un mélange des solutions d'oxi-muriate, de mercure et de phosphate d'ammoniaque; chacune d'elles contenant $\frac{1}{100}$ de sel, sans que la liqueur ait éprouvé le moindre changement apparent.

Ve. EXPÉRIENCE.

J'ai abandonné un semblable mélange dans un vaisseau ouvert à l'évaporation spontanée, dans un lieu dont la température était entretenue de 22 à 25° au-dessus de zéro. Le cinquième jour, une partie du sublimé corrosif était convertie en *muriate mercurio-ammoniacal.*

CHAPITRE III.

De l'action réciproque de l'oxi-muriate de mercure et de l'acétate d'ammoniaque.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

J'ai mis dans une cucurbite de verre quatre parties d'une solution saturée d'oxi-muriate de mercure et une partie d'acétate d'ammoniaque neutre et liquide, dont la pesanteur était à celle de l'eau distillée comme 1062 : 1000. Une légère odeur d'ammoniaque se fit sentir au moment où j'ajoutai l'acétate; le mélange se troubla, prit un aspect laiteux, et déposa, après quelques heures, une matière blanche, volu-

mineuse. La liqueur qui la surnageait était fort limpide; elle sera examinée après le précipité que je désignerai par A la liqueur sera désignée par B.

Examen du précipité A.

I. Ce précipité lavé et encore humide, était d'un blanc-argentin et comme nacré.

II. Séché à l'abri de la lumière, il a conservé le même aspect et un volume assez considérable.

III. L'eau bouillante, en rapprochant ses molécules, a diminué de beaucoup sa pesanteur spécifique et lui a communiqué une couleur jaune.

IV. La potasse pure et liquide en dégage de l'ammoniaque.

V. Si la solution alcaline est concentrée, la matière devient jaune.

VI. Si elle est étendue, on n'observe pas de changement sensible dans la couleur, mais dans les deux cas la liqueur, éclaircie par le repos, décompose le nitrate d'argent et fournit du nitrate de potasse.

VII. Le précipité A, chauffé dans une cornue, se sublime sans laisser de résidu, en dégageant du gaz azote et de l'ammoniaque.

VIII. La matière sublimée a les propriétés du mercure doux, d'où l'on peut conclure que le dépôt blanc qui résulte de l'action réciproque de l'oxi-muriate de mercure et de l'acétate d'ammoniaque, l'un et l'autre à l'état de solution saturée, est du *muriate mercurio-ammoniacal.*

Examen de la liqueur B.

I. Cette liqueur fut réunie aux eaux de lavage du précipité A.

II. Elle répandait l'odeur très-prononcée du vinaigre.

III. J'en ai recueilli environ un quart par la distillation. Ce produit contenait de l'acide acétique et de l'acétate d'ammoniaque.

IV. La liqueur B, qui restait dans la cornue, était aussi limpide qu'avant d'avoir été chauffée, elle précipitait abondamment en blanc par les alcalis fixes caustiques.

V. J'en mêlai la moitié avec un volume égal d'éther sulfurique ; celui-ci s'empara de l'acide acétique et de la plus grande partie de l'oxi-muriate de mercure non décomposé (1). Il ne resta plus alors en dissolution dans l'eau, qu'un peu de ce dernier sel et de l'acétate d'ammoniaque.

VI. L'autre moitié de la liqueur B fut chauffée dans une capsule à l'air libre; il s'en dégagea beaucoup d'acide acétique, de l'ammoniaque, et tout le sublimé corrosif fut converti en *muriate mercurio-ammoniacal.*

La différence des résultats obtenus dans ces deux dernières expériences, prouve qu'en cas d'empoisonnement on ne saurait apporter trop d'attention daus l'examen des matières qui peuvent contenir du sublimé corrosif, et qu'il faut user de beaucoup de réserve dans les décisions qui suivent ces sortes de recherches.

Nous voyons ici, en effet, une liqueur formée des mêmes élémens de laquelle, comme dans l'expérience V, l'éther sépare pour ainsi dire mécaniquement et sans altération, le sublimé corrosif, tandis que dans l'expérience VI, on voit au contraire le calorique détruisant par degrés l'acétate d'ammoniaque, convertir le même sublimé corrosif en un sel triple insoluble, sur la nature et l'origine duquel un expérimentateur peu attentif pourrait aisément se méprendre. C'est icile cas de répéter avec *Bergman*, que les plus petites circonstances ont leurs causes particulières, qui s'attachent souvent aux causes plus puissantes, et qui en modifient tellement l'action, qu'il est impossible de juger l'effet entier si l'on n'est parvenu à les découvrir.

J'insiste particulièrement sur ces deux faits, parce que je pense qu'ils sont du nombre de ceux qu'on peut rencontrer quelquefois en médecine légale.

---

(1) *Wenzel* paraît être le premier chimiste qui ait reconnu la solubilité du sublimé corrosif dans l'éther sulfurique; M. *Henry*, professeur à l'école de pharmacie, a publié, depuis, un travail plus exact et beaucoup plus complet sur le même sujet, *Bulletin de pharmacie*, tom. III;

Mais pour montrer l'utile application qu'on en peut faire, il ne suffit pas d'avoir observé ce qui arrive aux solutions concentrées de sublimé corrosif et d'acétate d'ammoniaque, il faut s'assurer encore si les mêmes sels plus étendus d'eau, se comportent comme dans le premier cas, soit au moment de leur mélange, soit lorsqu'on expose celui-ci à l'action de l'éther ou à celle du calorique.

Je vais présenter dans un court exposé ce que j'ai observé à ce sujet.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

L'acétate d'ammoniaque et la dissolution de sublimé corrosif étendus l'un et l'autre de cinquantes parties d'eau et mêlés très-exactement, ne se sont pas troublés; au bout de quinze minutes la surface du mélange s'est trouvée recouverte d'une légère pellicule réfléchissant les nuances du violet et du vert; il ne s'était formé aucun précipité après vingt-quatre heures.

IIe. EXPÉRIENCE.

A cette époque de l'expérience première, j'ai pris quatre parties de la liqueur que j'ai agitée dans un flacon avec une partie d'éther sulfurique. Celui-ci en a séparé de l'oxi-muriate de mercure.

IIIe. EXPÉRIENCE.

En appliquant la chaleur aux mêmes substances employées dans la première expérience immédiatement après leur mélange, la liqueur s'est troublée et a précipité du *muriate mercurio-ammonical.*

IVe. EXPÉRIENCE.

L'addition de quelques gouttes d'acide acétique au mélange précédent, empêche la formation de la pellicule mentionnée, expérience première; on n'obtient au bout de vingt-quatre heures qu'un très-léger précipité de *muriate mercurio-ammoniacal.*

Ve. EXPÉRIENCE.

L'application de la chaleur au même mélange, détermine de suite une précipitation abondante de *muriate mercurio-ammoniacal*; il se dégage de l'acide acétique au commencement, et de l'ammoniaque vers la fin de l'évaporation.

VIe. EXPÉRIENCE.

Enfin, si dans les expériences IIIe, IVe et Ve, on a distrait vers le milieu de l'évaporation une partie de la liqueur, et qu'après l'avoir laissé refroidir on l'agite dans un flacon avec de l'éther sulfurique, on en sépare de suite de l'oxi-muriate de mercure pur.

Ainsi, soit qu'un mélange d'oxi-muriate de mercure et d'acétate d'ammoniaque se trouve dissous dans la moindre quantité d'eau possible, soit qu'il se trouve très-étendu d'eau; dans les deux cas l'éther sulfurique est un excellent interméde pour séparer le premier sel d'avec le second.

Mais si, à défaut d'éther, dans l'analyse d'une liqueur vénéneuse où ces deux sels pourraient se rencontrer, on avait recours à l'évaporation, nous pensons qu'on devrait tenir compte dans ce cas, et du dégagement successif de l'acide acétique, et de l'ammoniaque, et de la précipitation du *trisule* insoluble qui en résulte.

CHAPITRE IV.

De l'action réciproque de l'oxalate d'ammoniaque et de l'oxi-muriate de mercure.

Les faits réunis dans les deux précédens chapitres tendent à prouver que l'oxi-muriate de mercure, en s'appropriant une partie de l'ammoniaque combinée avec les acides phosphorique et acétique, passe à l'état de *muriate ammoniaco mercuriel* ou de *muriate mercurio-ammoniacal.*

Dans les expériences qu'il nous reste à faire connaître sur la réaction de l'oxalate d'ammoniaque et du sublimé corrosif, ce sont d'autres phénomènes et d'autres résultats. Ici l'altération ou plutôt le changement d'état du sel mercuriel est subordonné à certaines circonstances qui n'ont eu aucune influence dans les expériences déjà décrites. Mais n'anticipons pas sur les conséquences, hâtons-nous d'exposer les faits d'où elles découlent.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Parties égales des solutions faites à froid et saturées d'oxalate d'ammoniaque et d'oximuriate de mercure ont été mêlées dans une cucurbite de verre. Ce mélange ne s'est pas troublé d'abord ; au bout de six minutes il commença à blanchir ; au bout d'une heure, il s'était formé un dépôt blanc qui, réuni sur un filtre et examiné, fut reconnu pour du muriate de mercure au *minimum*.

La liqueur filtrée et bien limpide ayant été exposée dans une capsule aux rayons solaires, se troubla presqu'instantanément ; il se forma bientôt après, une quantité considérable de flocons environnés de toutes parts par de petites bulles transparentes. Celles-ci, au plus léger mouvement du vase, abandonnaient la matière à laquelle elles servaient de support, et partant de différens points du liquide, venaient se réunir à sa surface en forme d'écume, et en y produisant une sorte de bouillonnement ou d'effervescence très-remarquable. Soupçonnant par quelques indices particuliers que la lumière pouvait avoir eu une part active à ce singulier phénomène, j'ai réuni les deux solutions dans un appareil qui pût me permettre d'examiner la nature du fluide élastique dégagé. Voici comment j'y procédai :

IIe. EXPÉRIENCE.

Action de la lumière sur un mélange d'oxalate d'ammoniaque et d'oxi-muriate de mercure à l'état de solution saturée.

J'ai rempli les $\frac{9}{10}$ d'une petite bouteille de Voulf avec les deux solutions ci-dessus ; j'avais disposé d'avance à l'une des tubulures, une baguette en cristal que l'on pouvait faire mouvoir librement au moyen d'une petite vessie qui l'assujétissait à la bouteille (1) ; de la partie vide de cette dernière, partait un tube de Welter dont la plus longue branche plongeait au fond d'un flacon d'eau de chaux ; à ce flacon, était ajusté un autre tube qui allait s'engager sous une cloche pleine d'eau posée sur la tablette d'une cuve pneumato-chimique.

Tout cet appareil fut établi sur l'appui d'une fenêtre exposée au midi, de façon que les rayons du soleil venaient frapper la première bouteille.

Voici alors ce que j'observai :

Au bout de deux minutes, le mélange commença à se troubler ; il devint progressivement laiteux, puis déposa une certaine quantité de muriate de mercure au *minimum* (2). Jusques-là il n'y eut aucun dégagement de fluide élastique, mais ensuite se formèrent les flocons dont j'ai parlé plus haut ; la surface du liquide commença à bouillonner, une légère agitation en dégagea des bulles aériformes qui, en traversant l'eau de chaux, la troublèrent et y produisirent un précipité blanc soluble avec effervescence dans l'acide acétique faible ; c'était de l'acide carbonique.

---

(1) Cette précaution m'a paru nécessaire pour aider le dégagement du gaz auquel la densité du liquide pouvait mettre obstacle, surtout opérant à froid.

(2) Je m'étais assuré de la nature de ce précipité dans une autre expérience.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE

Le dégagement du gaz dura près de trois heures, après quoi la liqueur s'éclaircît.

Examen du précipité.

I. Le précipité était léger, volumineux et d'une grande blancheur.

II. Lavé à l'eau froide, puis séché entre deux papiers sans colle, sa pesanteur s'est trouvée d'environ un tiers inférieure à celle du *précipité blanc* préparé d'après la méthode de *Schéèle*, du reste comme celui-ci, il se colorait en noir par l'eau de chaux et la potasse, et donnait par la sublimation, de très-beau mercure doux (1). Il est resté dans le vaisseau sublimatoire un léger résidu charboneux.

Examen de la liqueur dans laquelle s'est formé le muriate de mercure au minimum.

I. Cette liqueur, introduite dans un flacon et exposée pendant plusieurs jours consécutifs aux rayons du soleil, s'est conservée limpide.

II. Essayée tour à tour avec l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré et les hydro-sulfures, ces réactifs n'ont rien produit de remarquable, ce qui prouve que tout l'oxi-muriate de mercure avait été décomposé dans l'expérience.

III. Les alcalis fixes caustiques en dégagèrent de l'ammoniaque.

IV. Le muriate de chaux forma avec elle un précipité blanc qui fut converti en chaux pure après avoir été fortement chauffé dans un creuset de platine.

Une autre partie de la même liqueur évaporée a donné de l'oxalate

---

(1) Quand le précipité n'a pas été bien lavé il s'en dégage de l'ammoniaque provenant de la décomposition de l'oxalate ammoniacal qui s'y trouve à l'état de simple mélange.

d'ammoniaque cristallisé et du muriate de la même base légèrement coloré. La différence de solubilité de ces deux sels permet de les séparer aisément par ce seul moyen.

IIIe. EXPÉRIENCE.

Action de la lumière sur le mélange d'oxalate d'ammoniaque et d'oxi-muriate de mercure étendu d'eau.

Si au lieu de mettre en contact ces deux sels à l'état de solution saturée, comme dans l'expérience qui précède, on étend chacune d'elles (les solutions) de huit à dix parties d'eau, les phénomènes sont un peu différens : d'abord, le précipité est relativement plus lourd et moins blanc ; on n'observe ni ces flocons ni ces bulles dont j'ai parlé, et ce qui est surtout remarquable, il ne se dégage pas d'acide carbonique. La totalité du sublimé corrosif est convertie en muriate au *minimum* comme dans l'expérience deuxième ; mais il reste après la sublimation de ce dernier sel un peu plus de charbon que dans le premier cas ; on retire aussi un peu moins d'oxalate d'ammoniaque.

La succession rapide des phénomènes observés dans les deux premières expériences, et la lenteur avec laquelle ils se reproduisirent dans un lieu moins éclairé, me fortifièrent de plus en plus dans ma première idée, que la décomposition des deux sels était l'ouvrage de la lumière ; mais il fallait, pour établir une preuve complète à cet égard, s'assurer qu'en opérant dans un milieu obscur, la décomposition n'aurait pas lieu. C'est dans cette vue que j'ai tenté la quatrième et dernière expérience que voici :

IVe. EXPÉRIENCE.

Effets du mélange d'oxi-muriate de mercure et d'oxalate d'ammoniaque à l'abri de la lumière.

J'ai introduit des mélanges de sublimé corrosif et d'oxalate d'ammoniaque dans deux bouteilles de Woulf, de la même forme et de la même capacité que celles dont je m'étais servi pour les expériences deuxième

et troisième, en observant exactement les mêmes conditions, quant aux doses des liquides, à leur état de saturation et à la disposition du reste de l'appareil, si ce n'est que je recouvris d'un double papier noir les bouteilles qui renfermaient chaque mélange. J'ai laissé ces deux appareils tout montés l'espace de huit jours, durant lesquels l'eau de chaux ne s'est pas troublée; il ne s'est dégagé aucun gaz : enfin les deux mélanges sont demeurés transparens, et l'on pouvait en isoler le sublimé corrosif non altéré.

Je crois donc pouvoir conclure de toutes ces expériences, que l'intervention de la lumière est nécessaire à la décomposition réciproque du sublimé corrosif et de l'oxalate d'ammoniaque.

Essayons maintenant d'expliquer comment s'opère cette décomposition.

On se rappelle que dès le commencement de la deuxième expérience, une partie de l'oxi-muriate de mercure a été transformée en muriate au *minimum*, sans production de gaz. Dans ce cas, il paraît que l'oxigène, dégagé du sel métallique par la lumière, s'unit d'abord à l'hydrogène, l'un des radicaux de l'acide oxalique, dans les proportions convenables pour former de l'eau, qu'ensuite les deux autres principes de cet acide, le carbone et l'oxigène, fournissent l'acide carbonique.

Si les choses se passent ainsi, cette expérience serait d'autant plus remarquable, qu'elle coïnciderait en quelque sorte avec les beaux résultats de MM. *Gay-Lussac* et *Thenard* sur la composition de l'acide oxalique. En effet, d'après ces deux célèbres chimistes, cent parties d'acide oxalique sont composées de :

Carbone.	26,566.
Oxigène.	70,689.
Hydrogène.	2,745.

Cent parties d'acide carbonique, d'après MM. *Clément* et *Desormes*, sont composées de :

Carbone.	28,60.
Oxigène.	71,40.

Or, en comparant la composition des deux acides, on voit que l'hydrogène une fois éliminé de l'acide oxalique, les deux autres principes se trouvent, à très-peu de choses près, dans les proportions voulues pour former l'acide carbonique, car la quantité de charbon qui reste dans le muriate au minimum non décomposé est à peine notable.

Tant qu'il existe dans le mélange de l'oxi-muriate de mercure, il doit y avoir formation d'eau, de muriate de mercure *au minimum* et d'acide carbonique.

En même temps l'acide muriatique excédant à la composition du muriate mercuriel au *minimum* se porte sur l'ammoniaque devenue libre et constitue le muriate d'ammoniaque que l'on retrouve dans la liqueur.

La lumière paraît agir sur les deux sels en raison inverse de la quantité d'eau qui leur est unie. Sans doute qu'alors leurs principes plus rapprochés, plus immédiatement en contact, sont aussi plus disposés à satisfaire leurs affinités relatives. Cela expliquerait pourquoi il se forme de l'acide carbonique dans les expériences première et deuxième, tandis qu'il ne s'en dégage pas du tout dans l'expérience troisième; et par la même raison pourquoi il y a plus d'oxalate d'ammoniaque de décomposé, et moins de résidu charbonneux dans les deux premiers cas que dans le dernier.

CONCLUSION.

Chapitre Premier.

Les expériences et observations dont se compose ce chapitre nous portent à conclure :

I. Que le phosphate d'ammoniaque cristallisé en tétraèdres et aussi pur qu'on puisse l'obtenir, n'altère pas la couleur du sirop de violette, qu'il est conséquemment dans la condition générale des sels neutres;

II. Que dans cet état, et lorsqu'il est dissous dans l'eau, il déplace l'acide carbonique de sa combinaison avec l'ammoniaque et admet une dose additionnelle et déterminable de cet alcali, jusqu'à ce qu'il soit arrivé à l'état de sous-phosphate d'ammoniaque ;

III. Que ce nouveau sel diffère du phosphate neutre ;

1°. Par la figure octaëdrique de ses cristaux,

2°. Par sa saveur,

3°. Par son efflorescence,

4°. Par sa solubilité qui est beaucoup plus considérable,

5°. Par son action sur le sirop de violette, qu'il verdit,

6°. Par celle qu'il exerce étant fort étendu d'eau sur la solution du sublimé corrosif,

7°. Enfin, par la forte décrépitation qu'il produit, par la quantité plus considérable de vapeur nitreuse et de gaz muriatique oxigéné qu'il dégage avec le muriate sur-oxigéné de potasse, lorsqu'on humecte leur mélange avec de l'acide sulfurique.

Chapitres II, III et IV.

On peut déduire en général des expériences décrites dans les deuxième, troisième et quatrième chapitres, que l'oxi-muriate de mercure et les sels ammoniacaux éprouvent réciproquement par leur mélange des altérations plus ou moins remarquables; que ces altérations, surtout par rapport au sublimé corrosif, sont quelquefois très-prononcées et d'autres fois nulles; que cette variabilité d'action reconnaît pour causes principales:

1°. La nature particulière de l'acide qui constitue chaque sel ammoniacal;

2°. L'état plus ou moins concentré des solutions salines et leurs proportions relatives;

3°. La présence ou l'absence de l'air;

4°. L'exposition des mélanges à une température atmosphérique de 10 à 25° au-dessus de 0.

5°. L'application de la chaleur graduée jusqu'au rouge;

6°. Enfin, le contact de la lumière ou son absence absolue, du moins par rapport à l'oxalate d'ammoniaque.

Toutes ces causes sont ici relatées d'une manière générale; on en saisira facilement l'application; on appréciera mieux leur influence en comparant entr'eux les résultats variés des expériences qui font l'objet des trois derniers chapitres.

Vu par le Doyen de la Faculté des Sciences,

S.-F. DELACROIX.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE

IMPRIMERIE DE FAIN, PLACE DE L'ODÉON.